



<p>(51) 国際特許分類6 G03F 7/004, 7/00, 7/075, G02B 5/20, 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/08158</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月18日(18.02.99)</p>																											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03547</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月10日(10.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/214845</td> <td>1997年8月8日(08.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/300295</td> <td>1997年10月31日(31.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/313041</td> <td>1997年11月14日(14.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/100369</td> <td>1998年3月27日(27.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/85955</td> <td>1998年3月31日(31.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/86293</td> <td>1998年3月31日(31.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/165392</td> <td>1998年6月12日(12.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/167316</td> <td>1998年6月15日(15.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/183370</td> <td>1998年6月15日(15.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)[JP/JP] 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p>		特願平9/214845	1997年8月8日(08.08.97)	JP	特願平9/300295	1997年10月31日(31.10.97)	JP	特願平9/313041	1997年11月14日(14.11.97)	JP	特願平10/100369	1998年3月27日(27.03.98)	JP	特願平10/85955	1998年3月31日(31.03.98)	JP	特願平10/86293	1998年3月31日(31.03.98)	JP	特願平10/165392	1998年6月12日(12.06.98)	JP	特願平10/167316	1998年6月15日(15.06.98)	JP	特願平10/183370	1998年6月15日(15.06.98)	JP	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 小林弘典(KOBAYASHI, Hironori)[JP/JP] 山本 学(YAMAMOTO, Manabu)[JP/JP] 青木大吾(AOKI, Daigo)[JP/JP] 上山弘徳(KAMIYAMA, Hironori)[JP/JP] 彦坂真一(HIKOSAKA, Shinichi)[JP/JP] 柏原充宏(KASHIWABARA, Mitsuhiro)[JP/JP] 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/214845	1997年8月8日(08.08.97)	JP																											
特願平9/300295	1997年10月31日(31.10.97)	JP																											
特願平9/313041	1997年11月14日(14.11.97)	JP																											
特願平10/100369	1998年3月27日(27.03.98)	JP																											
特願平10/85955	1998年3月31日(31.03.98)	JP																											
特願平10/86293	1998年3月31日(31.03.98)	JP																											
特願平10/165392	1998年6月12日(12.06.98)	JP																											
特願平10/167316	1998年6月15日(15.06.98)	JP																											
特願平10/183370	1998年6月15日(15.06.98)	JP																											
<p>(54) Title: PATTERN FORMING BODY, PATTERN FORMING METHOD, AND THEIR APPLICATIONS</p> <p>(54) 発明の名称 パターン形成体、パターン形成方法およびその応用</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A pattern forming body for optically forming a pattern, characterized by having a photocatalyst-containing layer on a substrate, the layer containing a material whose wettability is changed by the action of the photocatalyst when the pattern is exposed to light; and applications thereof including a color filter, a microlens, and a lithographic plate, and methods of preparing the same.</p> <div data-bbox="730 1344 1323 1795"> </div>																													

(57)要約

光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有することを特徴とするパターン形成体、パターン形成方法。また、その応用としてのカラーフィルタ、マイクロレンズ、平版印刷版及びそれらの作成方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

パターン形成体、パターン形成方法およびその応用

技 術 分 野

本発明は、各種の用途に使用可能な新規なパターン形成体、好適には濡れ性の変化によるパターン形成体およびパターン形成方法ならびにその印刷、カラーフィルタ、レンズ等への応用に関するものである。

背 景 技 術

第1の発明Aに関連した従来技術は次の通りである。

基材の表面に、周囲とは例えば液体に対する濡れ性が異なる領域を形成したパターン形成体は、多くの技術分野で用いられている。例えば図案、画像、文字等の印刷に利用するパターン形成体には、印刷インクを転写する際にインクを受容もしくは反発するパターンが形成されている。また、このようなパターンには、濡れ性の変化に応じてパターン形成体上に形成されたパターン状の層および転写された層であるものもある。

印刷を例に挙げて説明すると、印刷方法の一種である平版印刷に使用する平版印刷版は、平版上にインクを受容する親油性部位と、印刷インクを受容しない部位を形成し、親油性部位に印刷すべきインクの画像を形成し、形成した画像を紙等に転写して印刷している。

こうした印刷では、印刷版原版に、文字、図形等のパターンを形成して印刷版を作製して印刷機に装着して使用している。代表的な平版印刷版であるオフセット印刷用の印刷版原版には、数多くのものが提案されている。

オフセット印刷用の印刷版は、印刷版原版にパターンを描いたマスクを介して露光して現像する方法、あるいは電子写真方式によって直接に露光して印刷版原

版上に直接に製版する方法等によって作製することができる。電子写真式のオフセット印刷版原版は、導電性基材上に酸化亜鉛等の光導電性粒子および結着樹脂を主成分とした光導電層を設けた感光体として、電子写真方式によって露光し、感光体表面に親油性の高い画像を形成させ、続いて不感脂化液で処理し非画像部分を親水化することによってオフセット原版を得る方法によって作製されている。高臨界表面張力部分は水等によって浸漬して疎油性とされ、親油性の画像部分に印刷インクが受容されて紙等に転写される。

また、こうした水の浸漬によって疎油性の部位を形成する方法に代えて、水等の浸漬によらずとも高度に疎油性の部位を形成することによって、インクを受容する部位とインクを受容しない部位を形成する乾式平板印刷用の印刷版原版も用いられている。

また、レーザーの照射によって、インクに対して受容性の高い部位と、撥インク性の部位を形成することが可能な、ヒートモード記録材料を用いた平版印刷原版を作製する方法も提案されている。ヒートモード記録材料は、現像等の工程が不要で、単にレーザー光によって画像を形成するのみで印刷版を製造することができるという特徴を有しているが、レーザーの強度の調整、レーザーにより変質した固体状物質の残留物の処理の問題、耐刷性などに課題があった。

また、高精細なパターンを形成する方法として、基材上に塗布したフォトレジスト層にパターンの露光を行い、露光後のフォトレジストの現像後、さらにエッチングを行ったり、フォトレジストに機能性を有する物質を用いて、フォトレジストの露光によって目的とするパターンを直接形成する等のフォトリソグラフィーによる方法が知られている。

フォトリソグラフィーによる高精細パターンの形成は、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターの着色パターンの形成、マイクロレンズの形成、精細な電気回路基板の製造、パターンの露光に使用するクロムマスクの製造等に用いら

れているが、これらの方法によっては、フォトリジストを用いると共に、露光後に液体现像液によって現像を行ったり、エッチングを行う必要があるので、廃液を処理する必要がある等の問題点があり、またフォトリジストとして機能性の物質を用いた場合には、現像の際に使用されるアルカリ液等によって劣化する等の問題点もあった。

カラーフィルタ等の高精細なパターンを印刷等によって形成することも行われているが、印刷で形成されるパターンには、位置精度等の問題があり、高精細なパターンの形成は困難であった。

また、本発明者等は、このような問題点を解決するために、光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質を用いてパターンを形成するパターン形成体およびパターン形成方法を既に、特願平9-214845号として提案しているが、本発明は、このような光触媒を用いたパターン形成体および形成方法において、特性の優れたパターン形成体およびパターン形成方法を提供するものである。

第1の本発明Aは、新規なパターン形成体およびパターン形成方法を提供することを課題とするものであり、印刷版原版に使用すれば、従来の印刷版原版の有する問題点を解決することが可能な、新規な印刷版原版を提供することができるパターン形成体を提供することを課題とするものであり、各種の機能性素子の形成に用いれば、特性の優れた機能性素子を提供することができるパターン形成体およびパターン形成方法を提供することを課題とするものである。

第2の本発明Bに関連した従来技術は次の通りである。

液晶表示装置（LCD）においては、近年のカラー化の要請に対応するために、アクティブマトリックス方式および単純マトリックス方式のいずれの方式においてもカラーフィルタが用いられている。例えば、薄膜トランジスタ（TFT）を用いたアクティブマトリックス方式の液晶ディスプレイでは、カラーフィルタは赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色の着色パターンを備え、R、G、Bのそ

それぞれの画素に対応する電極をON、OFFさせることで液晶がシャッタとして作動し、R、G、Bのそれぞれの画素を光が透過してカラー表示が行われる。そして、色混合は2色以上の画素に対応する液晶シャッタを開いて混色し別の色に見せる加色混合の原理により網膜上で視覚的に行われる。

従来のカラーフィルタは、染色基材を透明基板上に塗布し、フォトリソを介して露光・現像し形成したパターンを染色して着色層とする染色法、透明基板上に形成した感光性レジスト層内に予め着色顔料を分散させておき、フォトリソを介して露光・現像して着色層とする顔料分散法、透明基板に印刷インキで各色の着色層を印刷する印刷法、透明基板上に透明電極パターンを形成し、所定色の電極液中で透明電極パターンに通電して電着する操作をR、G、Bの3回行って各色の着色パターンを形成する電着法等により製造されている。

しかしながら、従来の染色法、顔料分散法では、スピコート等による透明基板への塗布工程における材料ロスが避けられず、また、各色の着色パターン形成ごとに現像工程と洗浄工程が必要であり、材料使用効率の向上や工程の簡略化が困難で製造コスト低減に支障を来たしていた。また、印刷法では、高精細なパターン形成が困難であり、電着法では形成可能なパターン形状が限定されるという問題があった。

このような問題を解消するために、インクジェット方式を用いたカラーフィルタの製造方法が開発されているが、未だ不十分なものであった。

第2の本発明Bは、上記のような事情に鑑みてなされたものであり、高精細で白抜け等の欠陥のないカラーフィルタと、材料の使用効率に優れ、かつ、現像工程および洗浄工程を含まず工程が簡便なカラーフィルタの製造方法を提供することを目的とする。

第3の本発明に関連した従来技術は次の通りである。

従来から用いられているレンズのうち、特にマイクロレンズあるいはマイクロ

レンズを規則的に配置して構成したマイクロレンズアレイは、ファインオプティクス、その他の分野において利用されており、例えば液晶ディスプレイを構成する部品として、またビデオカメラなどに用いられる電荷結合型固体撮像素子（CCD）に隣接する部品としての需要が高まっている。

このようなマイクロレンズの製造方法としては、例えば特開平3-21901号公報および特開平5-164904号公報に記載のように、マスクを介したエッチングによって透明な熱変形樹脂パターンを得た後に、熱変形樹脂パターンを加熱により変形させてマイクロレンズを形成する方法が知られている。しかしながらこの方法は、エッチングの進行が等方性である等の理由のため、微細レンズの形成が困難であり、レンズの焦点距離の調整に制約があるうえ、工程が複雑であった。

また、マイクロレンズの別の製造方法として、例えば特開平2-165932号公報に記載のように、透明基板上にレンズ用組成物を小滴として吐出した後に硬化させることによってマイクロレンズアレイを形成する方法が知られている。しかしながら、この方法は透明基板とレンズ用組成物との接触角によってレンズ形状が制約されるため、焦点距離を調節することが難しかった。また特定の接触角を得るためには特定の表面張力をもつレンズ用組成物を選択しなければならず、材料選択の幅が狭かった。また接触面の形状は円形に限られ、多角形パターンの接触面を持つことはできなかった。また従来はレンズの曲率を高めようとするとき、レンズ用組成物と基材とを反発させなくてはならないので、接着力が悪化する問題点もあった。

また、特開平5-206429号公報記載のように、マイクロレンズアレイと、複数の色フィルタを積層して構成した有色フィルタアレイとが担った機能を、単一の有色マイクロレンズアレイ層で実現する方法が提案されている。

このような有色マイクロレンズアレイの製造方法としては、例えば特開平5-

206429号公報に記載のように、有色フィルタアレイをフォトリソグラフィ法で形成し、それぞれの有色フィルタ上にマイクロレンズの型を形成し、等方性エッチングによってこの型を有色フィルタアレイに移して、有色フィルタアレイをマイクロレンズ化する、という方法がある。また、特願平8-201793号公報記載のように、フォトリソとガラスエッチングにより、レンズ形状の凹部をガラス基板に形成し、各色に対応した部分に、着色したレンズ形成材料を充填するといった方法がある。しかし、前者の例においては工程が非常に複雑であり、また、後者の例においてはガラス基板の凹部にレンズを形成することとなり、エッチング工程の制御が非常に難しい、レンズ形成材料の屈折率を大きくしなければレンズ効果が得られないといった問題があった。

第3の本発明Cは上記の課題を解決するものであって、本発明の目的は、簡単な工程で、レンズを製造する方法であって、特に位置精度よく微細なマイクロレンズおよびマイクロレンズアレイを製造でき、マイクロレンズの焦点距離の変更も容易である製造方法並びにその方法によって製造したレンズ、マイクロレンズおよびマイクロレンズアレイを提供しようとするものである。

第4の本発明Dに関連した従来技術は次の通りである。

印刷方法の一種である平版印刷に使用する平版印刷版は、平版上にインクを受容する親油性部位と、印刷インクを受容しない部位を形成し、親油性部位に印刷すべきインクの画像を形成し、形成した画像を紙等に転写して印刷している。

印刷には、各種の印刷版原版が用いられており、印刷版原版に、文字、図形等のパターンを形成した後に印刷に供されている。代表的な平版印刷版であるオフセット印刷用の印刷版原版には、数多くのものが提案されており、なかでも電子写真方式によって作製する直接製版用のオフセット印刷版原版が広く用いられている。電子写真式のオフセット印刷版原版は、導電性基板上に酸化亜鉛等の光導電性粒子および結着樹脂を主成分とした光導電層を設けた感光体として、電子写

真方式によって露光し、感光体表面に親油性の高い画像を形成させ、続いて不感脂化液で処理し非画像部分を親水化することによってオフセット原版を得る方法によって作製されている。高臨界表面張力部分は水等によって浸漬して疎油性とされ、親油性の画像部分に印刷インクが受容されて紙等に転写される。

また、こうした水の浸漬によって疎油性の部位を形成する方法に代えて、水等の浸漬によらずとも高度に疎油性の部位を形成することによって、インクを受容する部位とインクを受容しない部位を形成する乾式平版印刷用の印刷版原版も用いられている。

また、レーザーの照射によって、インクに対して受容性の高い部位と、撥インク性の部位を形成することが可能な、ヒートモード記録材料を用いた平版印刷原版を作製する方法も提案されている。

ヒートモード記録材料は、現像等の工程が不要で、単にレーザー光によって画像を形成するのみで印刷原版を製造することができるという特徴を有しているが、レーザーの強度の調整、レーザーにより変質した固体状物質の残留物の処理の問題、耐刷性などに課題があった。

また、本発明者等は、このような問題点を解決するために、光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質を用いてパターンを形成する方法およびパターン形成材料を既に、特願平9-214845号として提案しているが、このような光触媒を用いたパターン形成材料を用いた印刷版原版によって特性の優れた印刷版刷版を作製することが求められていた。

第4の本発明Dは、光触媒の作用によるパターン形成体を用いた印刷版原版を用いて特性の優れた印刷版刷版を提供することを課題とするものである。

発 明 の 開 示

第1の本発明Aについて

本発明は、光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光

触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有するパターン形成体である。

光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体である。

光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を有するパターン形成体である。

光学的にパターンを形成するパターン形成体において、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、およびバインダーからなる組成物層を有するパターン形成体である。

光触媒含有層がシロキサン結合を有する化合物を含有する前記のパターン形成体である。

光触媒含有層がシリコーンを含有する前記のパターン形成体である。

シリコーンのケイ素原子にフルオロアルキル基が結合している前記のパターン形成体である。

シリコーンがオルガノアルコキシシランを含む組成物から得られたものである前記のパターン形成体である。

シリコーンが反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られたものである前記のパターン形成体である。

パターン形成体が印刷版原版である前記のパターン形成体である。

また、光学的にパターンを形成する方法において、基材上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を形成したパターン形成体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパ

ターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、およびバインダーからなる組成物層を形成したパターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によって表面の濡れ性を変化させるパターン形成方法である。

光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射により行う前記のパターン形成方法である。

光触媒含有層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光によって行う前記のパターン形成方法である。

光触媒含有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱しながら行う前記のパターン形成方法である。

基材上に前記のパターン形成体を有し、前記のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置された素子である。

パターン形成体上に前記のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機能性層を、他の基材上に転写することによって形成した素子である。

基材上に前記のパターン形成体を有し、前記のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を形成する素子作製方法である。

パターン形成体上に、前記のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を、他の基材上に転写することによって基材上に機能性層を形成した素子作製方法である。

パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化した部位上のみパターン状の機能性層を形成

する工程を有する前記の素子作製方法である。

パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。

パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化した部位上のみパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。

パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。

パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物の塗布による前記の素子作製方法である。

パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物のノズルからの吐出による前記の素子作製方法である。

パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物塗布フィルムからの熱または圧力による転写による前記の素子作製方法である。

パターン形成体への機能性層の形成が、真空を利用した成膜による前記の素子作製方法である。

パターン形成体への機能性層の形成が、無電解めっきを利用した成膜による前記の素子作製方法である。

第2の本発明Bについて

このような目的を達成するために、本発明のカラーフィルタは、透明基板と、該透明基板上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層と、各着色層の境界部に位置する遮光層とを有し、前記着色層と前記遮光層の少なくとも1層が、濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位を介して前記透明基板上に形成された

ものであるような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタは、透明基板と、該透明基板上に設けられた濡れ性変化成分層と、該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層および各着色層の境界部に位置する遮光層とを有するような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタは、所定のパターンで遮光層を備えた透明基板と、該遮光層を覆うように前記透明基板上に設けられた濡れ性変化成分層と、該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層とを備え、各着色層の境界部に前記遮光層が位置するような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタは、所定のパターンで遮光層を備えた透明基板と、該遮光層を覆うように前記透明基板上に、濡れ性変化成分層と該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された着色層との積層体を所望の色数分積層して備え、各着色層の境界部に前記遮光層が位置するような構成とした。

さらに、本発明のカラーフィルタは、透明基板と、該透明基板上に設けられた濡れ性変化成分層と、該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された遮光層と、該遮光層を覆うように前記濡れ性変化成分層上に、濡れ性変化成分層と該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された着色層との積層体を所望の色数分積層して備え、各着色層の境界部に前記遮光層が位置するような構成とした。

そして、本発明のカラーフィルタは、特定の濡れ性部位が高臨界表面張力部位であるような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタは、前記濡れ性変化成分層が少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層であるような構成とし、前記バインダーがク

ロロまたはアルコキシシランを含む組成物から得られるオルガノポリシロキサンを含有するような構成、または、前記バインダーが反応性シリコンを含む組成物から得られるオルガノポリシロキサンを含有するような構成とした。

さらに、本発明のカラーフィルタは、前記濡れ性変化成分層が有機高分子樹脂層であるような構成とした。

本発明のカラーフィルタの製造方法は、透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に遮光層用組成物を付着させて遮光層を形成する第1の工程、透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に着色層用組成物を付着させて着色層を形成する第2の工程、とを有するような構成とした。

そして、前記第1の工程において、透明基板上に少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成し、前記第2の工程において、前記光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成するような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタの製造方法は、所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成する第1の工程、前記濡れ性部位上に着色層用組成物を付着させて着色層を形成する第2の工程、とを有するような構成とした。

そして、前記第1の工程において、所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に遮光層を覆うように少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成するような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタの製造方法は、所定のパターンで遮光層を備え

た透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に着色層用組成物を付着させて着色層を形成する操作を、必要色数分繰り返して複数色からなる着色層を形成するような構成とした。

そして、所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に遮光層を覆うように少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成するような構成とした。

更に、本発明のカラーフィルタの製造方法は、透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に遮光層用組成物を付着させて遮光層を形成する第1の工程、透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に着色層用組成物を付着させて着色層を形成する操作を、必要色数分繰り返して複数色からなる着色層を形成する第2の工程、とを有するような構成とした。

そして、前記第1の工程において、透明基板上に少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成し、前記第2の工程において、遮光層を覆うように少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成するような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタの製造方法は、前記光触媒含有層に対する光照射を、マスクを介したパターン露光、および、光描画照射のいずれかにより行うような構成とした。

また、本発明のカラーフィルタの製造方法は、遮光層用組成物および／または着色層用組成物の付着を、塗布方式、ノズル吐出方式および真空を利用した成膜

方式のいずれかで行うような構成、前記真空を利用した成膜方式において、薄膜形成後に、特定の濡れ性部位以外の部位に付着した遮光層用組成物または着色層用組成物からなる薄膜を除去する工程を有するような構成とした。

このような本発明では、特定の濡れ性部位において、遮光層用組成物や着色層用組成物に対する濡れ性が高く、遮光層用組成物や着色層用組成物は特定の濡れ性部位のみに選択的に付着して、高い精度で遮光層や着色層が形成され、光触媒含有層は、光照射部位の光触媒の作用により高臨界表面張力となり、上記の特定の濡れ性部位が形成される。

第3の本発明について

本発明者らは、濡れ性の違いによるパターン上に、レンズを形成するための材料を含む液体を選択的に付着させ、硬化させてレンズを形成することにより、上記の目的を達することができることを見出した。すなわち、本発明のレンズの製造方法は、基材の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記基材表面の特定の濡れ性を有する部位にレンズを形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、前記レンズを形成するための材料を含む液体を硬化させてレンズを形成する工程とを含むことを特徴とする方法である。

第4の本発明Dについて

本発明は、平版印刷版において、基板上にパターンの露光により濡れ性の変化する層、および濡れ性の変化した部位上に形成した樹脂層、および全面露光によって親水、あるいは親油化された部位からなる平版印刷版である。

露光により濡れ性の変化する層が光触媒、および光触媒の作用により濡れ性が変化する物質からなる前記の平版印刷版である。

濡れ性が変化する物質が、シリコン樹脂からなる前記の平版印刷版である。

樹脂層が撥インキ性である前記の平版印刷版である。

撥インキ性樹脂がシリコン樹脂である前記の平版印刷版である。

撥インキ性樹脂がSiOH基と加水分解性架橋剤との縮合反応により架橋されたシリコン樹脂層である前記の平版印刷版である。

撥インキ性樹脂がSiH基とビニル基との付加反応により架橋されたシリコン樹脂層である前記の平版印刷版である。

樹脂層が親インキ性かつ撥水性である前記の平版印刷版である。

また、平版印刷版の作製方法において、基板上にパターンの露光により光触媒の作用により濡れ性の変化する層を積層後、パターン露光し、次いで樹脂組成物を塗布し、濡れ性の変化した部位上に選択的に樹脂層を形成した後に露光して、樹脂層が形成されていない部位の濡れ性を変化させる平版印刷版の作製方法である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施例を説明する図である。

図2は、本発明の他の実施例を説明する図である。

図3は、本発明の他の実施例を説明する図である。

図4は、本発明の他の実施例を説明する図である。

図5は、本発明のパターン形成体の光照射時間と濡れ性の関係を説明する図である。

図6は、本発明の他の実施例を説明する図である。

図7は、本発明の他の実施例を説明する図である。

図8は、本発明のパターン形成体の光照射時間と濡れ性の関係を説明する図である。

図9は、本発明の素子の作製方法の一実施例を説明する図である。

図10は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

図11は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

図12は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

図13は、本発明のカラーフィルタの実施形態の一例を示す概略断面図である。

図14は、本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略断面図である。

図15は、本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略断面図である。

図16は、本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略断面図である。

図17は、本発明のカラーフィルタ製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図18は、本発明のカラーフィルタ製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図19は、図18に示される本発明のカラーフィルタ製造方法における光触媒含有層の光照射時のマスクの状態を示す平面図である。

図20は、本発明のカラーフィルタ製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図21は、本発明のカラーフィルタ製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図22は、本発明のレンズの製造方法において、焦点距離を調節する方法の説明図である。

図23は、本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

図24は、本発明の好適態様である、有色マイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

図25は、本発明の好適態様である光触媒を用いたマイクロレンズの製造方法の説明図である。

図26は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

図27は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示すものであって、遮光層が設けられた面から見た平面図である。

図28は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなる撮像素子の一例を示す断面図である。

図29は、本発明の好適態様である、遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いて構成される撮像素子の一例を示す断面図である。

図30は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなるディスプレイの一例を示す断面図である。

図31は、本発明の好適態様である、遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いて構成される液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。

図32は、本発明の印刷版の刷版の作製工程を説明する図である。

図33は、本発明の印刷版の刷版の作製工程を説明する図である。

図34は、本発明の平版印刷版で印刷する工程を説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

第1の本発明Aについて

本発明は、光の照射によって近傍の物質に化学変化を起こすことが可能な光触媒の作用を用いて、パターンを形成するパターン形成体およびパターン形成方法である。本発明において、パターンは、図案、画像、文字等の印刷に利用する場合には印刷インクを転写する際にインクを受容もしくは反発する部分を意味する。また、本発明のパターン形成体は印刷用途以外に利用することができる。この場合には、パターンは、濡れ性の変化に応じてパターン形成体上に形成された周囲とは特性が異なる領域、およびそれらが他の基材上に転写された転写物である場合も意味する。

本発明の酸化チタンに代表される光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。

このような光触媒の作用を用いて、油性汚れを光照射によって分解し、油性汚れを親水化して水によって洗浄可能なものとしたり、ガラス等の表面に親水性膜を形成して防曇性を付与したり、あるいはタイル等の表面に光触媒の含有層を形成して、空気中の浮遊菌の数を減少させるいわゆる抗菌タイル等が提案されている。

本発明では、光触媒の作用により濡れ性が変化する物質、光触媒の作用により分解除去される層、光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層、あるいは光触媒の作用により分解される物質とバインダーからなる組成物を有する層等を用いてパターン形成部の印刷インクやトナー等との受容性、あるいはパターンが形成されていない部分との撥インク性等を高めることによってパターン形成体を得たものである。

本発明のパターン形成体およびパターン形成方法に使用することができる光触媒としては、光半導体として知られている酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3) のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である。

酸化チタンとしては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。

アナターゼ型チタンとしては、粒径が小さいものの方が光触媒反応が効率的に

起こるので好ましい。平均粒径が50 nm以下のものが好ましく、より好ましくは20 nm以下のものが好ましい。例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業製 STS-02、平均結晶子径7 nm）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12 nm）を挙げることができる。

本発明の光触媒を含有する層は、光触媒をバインダー中に分散させて形成することができる。光触媒は、バインダーをも光励起により分解するおそれがあるため、バインダーは光触媒の光酸化作用に対する十分な抵抗性も有する必要がある。また、パターン形成体を印刷版として利用することを考慮すると耐刷性、耐摩耗性も要求される。

したがって、バインダーとしては、主骨格がシロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）を有するシリコーン樹脂を使用することができる。

また、シリコーン樹脂は、ケイ素原子に有機基が結合しており、実施例中において詳述するように、光触媒を光励起すれば、シリコーン分子のケイ素原子に結合した有機基は光触媒作用により酸素含有基に置換されて濡れ性が向上するので、濡れ性が変化する物質としての機能も示す。

シリコーン樹脂としては、一般式 $\text{Y}_n \text{SiX}_{4-n}$ （ $n=1\sim 3$ ）で表されるケイ素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を使用することができる。Yは、アルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、あるいはエポキシ基を挙げることができ、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基を挙げることができる。

具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ t -ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソ

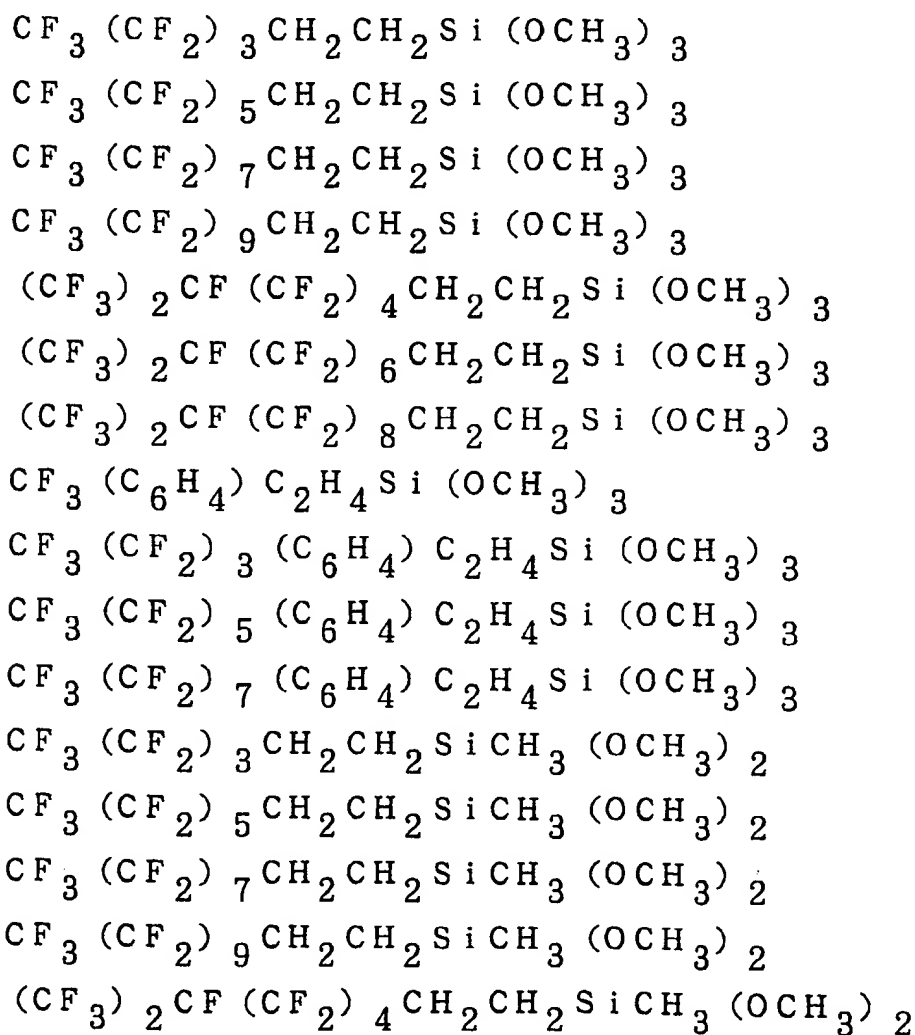
プロポキシシラン、エチルトリ t-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリ t-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリ t-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリ t-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリ t-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ t-ブトキシシラン；ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリ t-ブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリ t-ブトキシシラン；γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラ

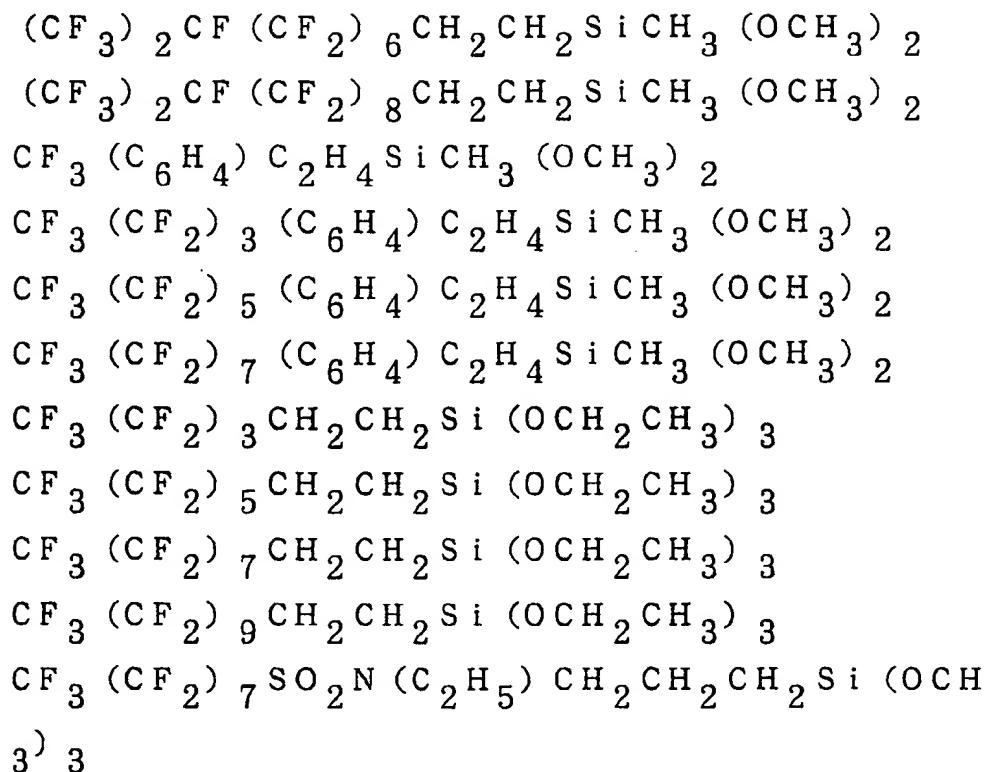
ン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタクアリロキシプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリ t -ブトキシシラン； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；及び、それらの部分加水分解物；及びそれらの混合物を使用することができる。

バインダー層としてオルガノアルコキシシランからなるものを用いる場合には、その少なくとも10～30重量%が2官能性シリコーン前駆体の例えばジアルコキシジメチルシランから構成されるものを用いることがより好ましい。オルガノアルコキシシランをゾルゲル法等に使用する場合には、3官能性シリコーン前駆体であるトリアルコキシメチルシラン等を主成分としたものを用いることによって架橋密度を向上させることができるが、本発明のように濡れ性を相違させる場合には、ジメチルシロキサン成分を多く含んだものの方がメチルシロキサン成分を含んだものよりも、撥水性および撥油性を向上させることができる。

また、シリコン分子は、ケイ素原子に結合したオルガノ基としてフルオロアルキル基を含有しても良い。この場合には、未露光部の臨界面張力が更に低下する。したがって、インキおよび機能性層用組成物と未露光部との反発性が向上し、インキまたは機能性層用組成物の付着を妨げる機能が増すとともに、インキ、あるいは機能性層用組成物として使用可能な物質の選択肢が増加することとなる。

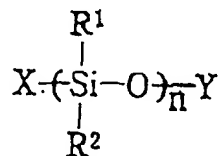
具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物から形成される。またフルオロアルキル基を含有する化合物としては、下記の化合物を挙げることができ、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用しても良い。





更に良好なインキおよび機能性層用組成物との反発性を提供するためには、反応性の線状シリコーン、好ましくはジメチルポリシロキサンを低架橋密度で架橋することにより得られるシリコーンが好ましい。代表的には、以下に示す繰り返す単位を有するものを用いて、架橋反応させたものが好ましい。

式A-1



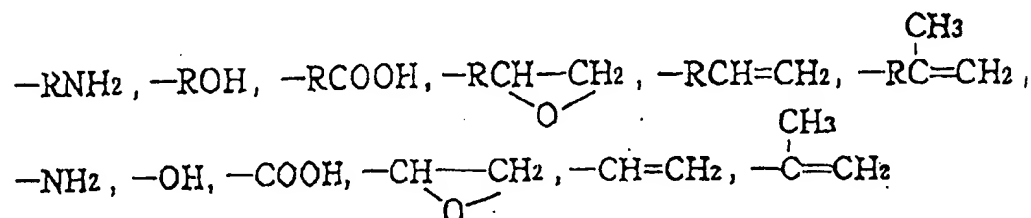
ただし、 n は2以上の整数である。 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基である。また、 R^1 、 R^2 が、メチル基のものが表面自由エネルギーが最も小さ

くなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。

また、分子量は、500～1,000,000のものが好ましく、分子量が小さいと、相対的に R^1 、 R^2 の量が少ないので、撥水性および撥油性等が発揮されにくい。また、分子量が大きすぎると、相対的に、末端のX、Yの割合が少なくなるので、架橋密度が小さくなってしまうという問題点がある。

また、X、Yは、以下の基から選ばれ、XとYは同じでも異なっても良く、Rは、炭素数が10以下の炭化水素鎖である。

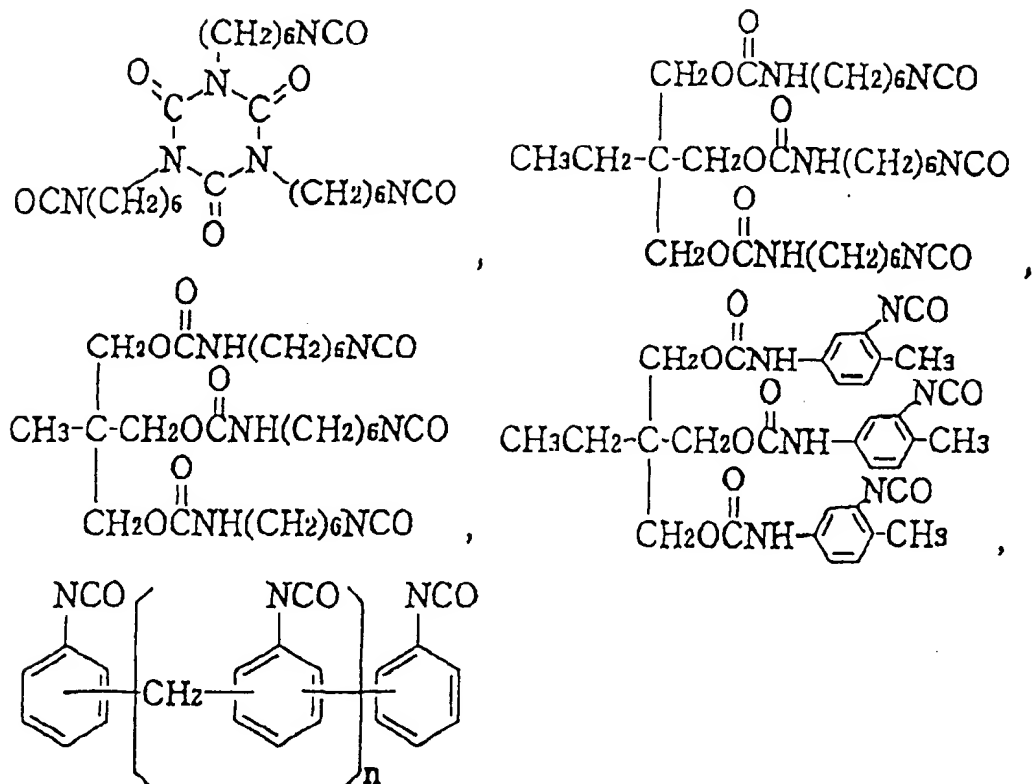
式A-2



本発明に用いる反応性変性シリコーンは、縮合して架橋を行うもの、架橋剤を用いて架橋を行うもののいずれも用いることができる。架橋反応を縮合によって行う場合には、カルボン酸のすず、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガン塩、好ましくはラウリル酸塩や、塩化白金酸を触媒として添加しても良い。

架橋剤を用いて架橋反応をする場合には、架橋剤として一般的に用いられているイソシアネートを挙げることができ、好ましくは以下の化合物を挙げることができる。

式 A - 3



また、反応性シリコーン化合物として、水性エマルジョン型のものを用いても良い。水性エマルジョン型の化合物は、水性溶媒を用いるので、取り扱いが容易である。

また、本発明のバインダーとして使用する反応性シリコーン化合物とともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシロキサン化合物を混合することによって撥水性および撥油性を高めても良い。

この場合には、反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られた層に含まれるシロキサンの60重量%以上が、反応性シリコーン化合物から得られたものであることが好ましく、60重量%より少ないとジメチルシロキサンが少なくなり撥水性および撥油性が劣るので好ましくない。

また、バインダーとしては、無定形シリカ前駆体を用いることができ、一般式 SiX_4 で表され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量3000以下のポリシロキサンが好ましい。

具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散させ、基材上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒含有膜を形成できる。シラノールの脱水縮重合を100℃以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらのバインダーは、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

また、バインダーを使用せず、酸化チタン単体での成膜も可能である。この場合には、基材上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる。無定形チタニアは、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合することによって得ることができる。

次いで、400℃～500℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変成し、600℃～700℃の焼成によってルチル型チタニアに変成することができる。

また、オルガノシロキサン、無定形シリカの少なくともいずれかと光触媒とを含む層において、光触媒の量は、5重量%～60重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。

光触媒、バインダーは、溶剤中に分散して塗布液を調製して塗布することができる。使用することができる溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

また、チタン系、アルミニウム系、ジルコニウム系、クロム系のカップリング剤も使用することができる。

光触媒を含んだ塗布液は、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布することができる。またバインダーとして紫外線硬化型の成分を含有している場合には、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、基材上に光触媒を含有した組成物の層を形成することができる。

アナターゼ型チタニアは励起波長が380nm以下にあり、このような光触媒の場合には光触媒の励起は紫外線により行うことが必要である。紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、YAGレーザー、その他の紫外線光源を使用することができ、照度、照射量等を変えることにより、膜表面の濡れ性を変化させることができる。

また、露光をレーザー等の微細なビームで行う場合には、マスクを使用することなく直接に所望のパターンを描画することができるが、その他の光源の場合には、所望のパターンを形成したマスクを使用して光照射してパターンを形成する。パターン形成用のマスクは、蒸着用マスクのように金属板に形成されたもの、ガラス板に金属クロムで形成されたフォトマスク、あるいは印刷用途では、製版用フィルム等を使用することができる。

本発明のパターン形成体は、クロム、白金、パラジウム等の金属イオンのドーピング、蛍光物質の添加、感光性色素の添加によって、可視およびその他の波長に感受性を有するようにすることができる。例えば、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素等のシアニン色素を挙げる

ことができ、他の有用な色素としては、クリスタルバイオレット、塩基性フクシンなどのトリフェニルメタン色素等のジフェニルメタン色素、ローダミンBの様なキサンテン色素、ビクトリアブルー、ブリリアントグリーン、マラカイトグリーン、メチレンブルー、ピリリウム塩、ベンゾピリリウム塩、トリメチルベンゾピリリウム塩、トリアリルカルボニウム塩等が挙げられる。

本発明のパターン形成体の露光の際にマスクを使用する場合には、マスクを光触媒含有層と密着露光することにより解像度は高くなるが、感度が著しく低下するために、100 μ m前後の間隔を設けて露光することが好ましい。

また、マスクとパターン形成体との間隙へ空気を吹き付けながら露光することにより、反応が促進されて感度も向上し、更に中心部と周辺部の位置の違いによる不均一を防止することができる。また、パターン形成体を加熱しながら露光することによって感度を上昇することができる。縮小光学系を用いてマスクパターンの画像を縮小する縮小投影露光方法を用いることによって、微細なパターンを形成することもできる。

本発明のパターン形成体に使用することができる基材としては、パターン形成体あるいはパターンが形成された素子の用途に応じて、ガラス、アルミニウム、およびその合金等の金属、プラスチック、織物、不織布等を挙げることができる。また、本発明のパターン形成体は、光触媒含有層組成物の塗布前に、接着性向上、表面粗度の改善、光触媒の作用による基材の劣化防止、光触媒活性低下防止等を目的として基材上にプライマー層を形成しても良い。プライマー層としては、シロキサン構造を主成分とする樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

本発明のパターン形成体の一つの実施形態としては、図1(A)に示すように、パターン形成体101は、基材102上に直接に、あるいはプライマー層103を形成した後に光触媒含有層141を形成しても良い。図1(B)に示すように

パターン情報を記録するために、所定のパターン105の露光106を行い、図1(C)に示すように光触媒107の作用によって、シリコン化合物のアルキル鎖をOH基とし、露光したパターンに応じて低臨界表面張力であった表面に高臨界表面張力部位108を形成し、低臨界表面張力部位109との濡れ性の相違によってパターン情報を記録するものである。

また、本発明のパターン形成体の第2の実施形態としては、図2(A)に示すように、基材102上に、プライマー層103を積層し、光触媒を含有する光触媒含有層142を形成し、さらに光触媒含有層上に、光を照射した際に光触媒の作用によって濡れ性が変化する濡れ性変化物質層110を形成したものである。図2(B)に示すように、パターン105を用いて露光106し、図2(C)に示すようにパターンに応じて特定の濡れ性を有する部位111を形成して、パターン情報を記録するものである。

第2の実施形態の場合には、光触媒含有層は、バインダーの前駆体等に光触媒を分散した組成物を、加水分解あるいは部分加水分解した光触媒含有層を形成し、次いで、低臨界表面張力の有機物からなる薄膜を形成する方法が挙げられ、光触媒単体での成膜も可能である。有機物の薄膜は、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相による成膜法を用いることができる。

有機物としては、低分子化合物、高分子化合物、界面活性剤等で、光触媒によって濡れ性が変化するものを用いることができる。

具体的には、光触媒の作用により有機基が水酸基に変化する、シラン化合物で、シランカップリング剤、クロロシラン、アルコキシシラン、あるいはこれらの2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を挙げることができる。

また、第3の実施形態としては、図3(A)に示すように、基材102上に、光触媒含有層143を形成し、さらに光触媒含有層上に、光を照射した際に光触媒の作用によって分解除去される物質層112を形成し、図3(B)に示すよう

にパターン105を用いて露光106し、図3(C)に示すようにパターンに応じて特定の濡れ性を有する部位113を形成してパターン情報を記録するものである。

第3の実施形態の場合には、光触媒含有層は、バインダーの前駆体等に光触媒を分散した組成物を加水分解、あるいは部分加水分解した光触媒組成物層を形成し、次いで低臨界表面張力の有機物からなる薄膜を形成する方法が挙げられ、光触媒単体での成膜も可能である。有機物の薄膜は、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相中での成膜法を用いて形成することができる。

具体的には、日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社：ZONYL FSN、FSO、旭硝子：サーフロンS-141、145、大日本インキ：メガファックF-141、144、ネオス：フタージェント F-200、F251、ダイキン工業ユニダインDS-401、402、スリーエム：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができるが、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることができる。

また、界面活性剤以外にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを挙げることができる。

また、第4の実施形態は、図4(A)に示すように、基材102上に、プライ

マー層103を形成し、次いで光触媒、バインダーおよび、光を照射した際に光触媒の作用によって分解する疎水性部分114と親水性部分115からなる光触媒分解性物質116を含有する光触媒含有層144を形成したものである。光触媒含有層に代えて光触媒と光触媒分解性物質のみからなる層を形成しても良い。そして、図4(B)に示すような所定のパターン105で露光106する。その結果、図4(C)に示すように、所定の部分に存在する疎水性部分114と親水性部分115からなる光触媒分解性物質116を光触媒の作用によって分解し、表面の濡れ性を露光106したパターンに応じて変化した部位117を形成して、パターン情報を記録するものである。

表面の濡れ性を変化させる物質としては、界面活性剤のように、光触媒含有層の濡れ性を、その種類、添加量に応じて任意に設定することが可能な物質を添加することが好ましい。

濡れ性を変化させることができる物質としては、界面活性剤が好ましく、具体的には、日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュボン社：ZONYL FSN、FSO、旭硝子：サーフロンS-141、145、大日本インキ：メガファックF-141、144、ネオス：フタージェント F-200、F251、ダイキン工業 ユニダインDS-401、402、スリーエム：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができるが、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることができる。

また、界面活性剤以外にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢

酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを挙げることができる。

また、光触媒は5ないし60重量%、無定形シリカ95ないし40重量%、光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質は、0.1ないし55重量%の組成物を用いることが好ましい。

本発明のパターン形成体は、組成物中の触媒の作用によって表面自由エネルギーが変化し、濡れ性が変化した部位は、印刷インキの受容性が変化しているので、印刷版として使用することができる。そして、本発明のパターン形成体を印刷版原版とした場合には、湿式現像等の必要がなく、露光と同時に印刷版の作製が完了するという特徴を有している。また、本発明のパターン形成体へのパターン形成は、製版フィルム等を介して露光を行っても良いし、レーザー等で直接描画を行っても良い。

また、印刷版原版を作製する場合には、オフセット印刷版として一般に用いられているアルミニウムなどの基材を用いることができるが、織布、不織布などからなるスクリーン上に光触媒含有層を塗布し、露光によってパターンを形成しても良い。また、基材がプラスチックなど光触媒の光酸化作用により劣化する恐れのあるものは予め基材上にシリコン、フッ素樹脂などを被覆して保護層を形成しても良く、基材の形状は、シート状、リボン状、ロール状等の任意の形態のものを用いることができる。

また、組成物中に光によって変色するスピロピラン等のフォトクロミック材料あるいは光触媒の作用により分解される有機色素等を混合することにより、形成されたパターンを可視化しても良い。

また、未露光部を印刷インキ受容性、かつ湿し水反発性に設計すると通常の湿し水を用いたオフセット印刷版としても使用できる。

本発明のパターン形成体が、パターンが積層された素子に使用される場合には、パターン形成体の表面の濡れ性を調整することにより、様々な基材上に様々な機能性層をパターン状に形成することができる。機能性とは、光学的（屈折性、光選択吸収、反射性、透光性、偏光性、光選択透過性、非線形光学性、蛍光あるいはリン光等のルミネッセンス、フォトクロミック性等）、磁氣的（硬磁性、軟磁性、非磁性、透磁性等）、電気・電子的（導電性、絶縁性、圧電性、焦電性、誘電性等）、化学的（吸着性、脱着性、触媒性、吸水性、吸油性、イオン伝導性、酸化還元性、電気化学特性、エレクトロクロミック性等）、機械的（耐摩擦性等）、熱的（伝熱性、断熱性、赤外線放射性等）、生体機能（生体適合性、抗血栓性等）等の特性を意味する。

機能性素子は、機能性層用組成物をパターン形成体上に塗布することによって作製することができる。機能性層用組成物としては、パターンを形成したパターン形成体の未露光部または露光部の一方にのみ濡れる組成物を用いることができる。

このパターンは、その表面に機能性層用組成物が付着する部分と付着しない部分に区別される濡れ性の違いを有するものであれば、特に濡れ性を示す数値は限定されない。また、濡れ性が区別される表面は、基材それ自体の表面であっても、湿し水処理といった表面処理後の基材表面であってもよい。

特に限定されるものではないが、例えばそれ自体の表面の場合好ましくはパターン形成体の未露光部は、臨界表面張力が 50 mN/m 以下で、好ましくは 30 mN/m 以下であることができる。好ましい物質としては、シリコン樹脂、フルオロカーボン基を有するシリコン樹脂等が挙げられる。また、機能性層用組成物は、パターン形成体の未露光部での臨界表面張力以上の表面張力を示す材料からなることが望ましい。

この場合、機能性層用組成物としては、紫外線硬化型モノマー等に代表される

溶剤で希釈していない液状組成物や、溶剤で希釈した液体状組成物などが挙げられる。溶剤で希釈した液体状組成物の場合には、溶剤が水、エチレングリコール等の高表面張力を示すものが好ましい。

また、機能性層用組成物としての粘度が低いほど短時間にパターン形成が可能となる。ただし、溶剤で希釈した液体状組成物の場合には、パターン形成時に溶剤の揮発による粘度の上昇、表面張力の変化が起こるため、溶剤が低揮発性であることが望ましい。

機能性層用組成物は、ディップコート、ロールコート、ブレードコート等の塗布手段、インクジェット等を含むノズル吐出手段、無電解めっき等の手段を用いて形成される。また、機能性層用組成物のバインダーとして紫外線、熱、電子線等で硬化する成分を含有している場合には、硬化処理を行うことにより、基材上にパターン形成体を介して様々な機能を有する層をパターン状に形成することができる。

また、全面に機能性層を形成した後、露光部あるいは未露光部と機能性層の界面の接着力差を利用し、例えば粘着テープを密着した後に粘着テープを引き剥がすことによる剥離、空気の吹き付け、溶剤による処理等の後処理によって未露光部上の機能性層を除去し、パターン化することができる。

また、未露光部、露光部はそれぞれ、完全に機能性層を反発あるいは付着する必要はなく、付着力の違いによって付着量の異なるパターンが形成できる。

また、機能性層は、PVD、CVD等の真空成膜手段を用いても形成される。たとえ、全面に積層された場合にも、露光部あるいは未露光部と機能性層の接着力の違いを利用すれば、例えば粘着テープによる剥離、空気の吹き付け、溶剤処理等の後処理によってパターン化することができる。また、真空成膜手段による場合には、パターン形成体の全面に積層する方法のみではなく、露光部あるいは未露光部との反応性を利用して、露光部あるいは未露光部に選択的に機能性層を

形成しても良い。

機能性層用組成物としては、パターン形成体上に層形成することによってのみで、機能性層としての特性を示すものはもちろん、層形成のみでは機能性層としての特性を示さず、層形成の後に薬剤により処理、紫外線、熱等による処理等が必要なものも含む。

次に、本発明のパターン形成体を用いて作製することができる素子について説明する。

液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターは、赤、緑、青等の複数の着色画素が形成された高精細なパターンを有しているが、本発明のパターン形成体を適用することによって高精細なカラーフィルターを製造することができる。例えば、透明ガラス基板上に形成された光触媒含有層上に、パターン露光後にカラーフィルター形成用の着色層用組成物を塗布すると、露光部の濡れ性の変化によって、露光部のみに着色層用組成物が塗布されるので、着色層用組成物の使用量を減少させることができる。また、パターン上のみに着色層用組成物の層が形成されるので、着色層用組成物として感光性樹脂組成物を用いるならば、塗布後の光硬化処理のみで、現像等を行うことなく高解像度のカラーフィルター製造が可能である。

また、マイクロレンズの製造に本発明のパターン形成体を用いることができる。例えば、透明基材上に積層された光触媒含有層上に円形に露光を行い、濡れ性が変化した円形のパターンを形成する。次いで、濡れ性が変化した部位上にレンズ形成用組成物を滴下すると、露光部のみに濡れ広がり、更に滴下することにより、液滴の接触角を変化させることができる。硬化すれば、様々な形状あるいは焦点距離のものが得られるので、高精細なマイクロレンズを得ることが可能である。

また、無電解めっきによる金属膜形成方法に本発明のパターン形成体を用いることによって所望のパターンの金属膜を形成することができる。

例えば、本発明のパターン形成体に光照射によって所定の高臨界表面張力化したパターンを形成し、次いで、化学めっきの前処理液によって高臨界表面張力化した部分の処理を行った後に化学めっき液に浸漬して所望の金属をパターンを形成することができる。この方法によれば、レジストパターンを形成することなく、金属のパターンを形成することができるので、プリント基板や電子回路素子等を製造することができる。

また、真空成膜技術を用いた金属等のパターンを形成する方法に本発明のパターン形成体を用いることができる。

例えば、光照射によって接着性の大きなパターンを作製し、次いで真空中で金属成分を加熱して蒸着して、アルミニウムなどの金属成分をパターン形成体の全面に蒸着して、金属の薄膜を形成する。パターンを形成した部分とそうでない部分では金属の薄膜の付着強度に違いが生じるので、薄膜表面に粘着剤を押し当てて剥離する方法、薬剤によって剥離する方法等によってパターン状の金属の薄膜を形成することができる。

粘着剤を用いて剥離する場合には、薄膜表面に、粘着剤を塗布したシートの粘着面を接触させた後に、粘着剤を塗布したシートを剥がすと、パターン形成部とパターンを形成していない部分の接着性の相違によってパターン形成部分以外の薄膜は剥離し、金属のパターンが形成できる。この方法によれば、レジストのパターンを形成することなく金属のパターンを形成することが可能であり、印刷法によるよりも高精細なパターンを有する、プリント基板や電子回路素子等を作製することができる。

以下に図面を参照して、本発明の素子の作製方法を説明する。

図9は、本発明の素子の作製方法の一例を説明する図であり、断面を説明する図である。

図9(A)のパターン露光工程において、A1に示すように、基材102上に

光触媒含有層104を設けたパターン形成体101に、フォトマスク120を用いて形成すべき素子のパターンに応じた露光106、あるいはA2に示すようにパターン形成体101に紫外線域の波長のレーザ121等を用いて直接に描画して、パターン形成体上の表面に特定の濡れ性を有する部位113を形成する。

次いで、図9(B)の全面成膜工程で、B1で示すようなブレードコータ122を用いた塗布、あるいはB2に示すようにスピンドコータ123を用いた塗布、B3で示す蒸着、CVD等の真空を利用した成膜手段124によって、パターン形成体の全面に機能性層125を形成する。

パターン形成体上に形成された機能性層125は、パターン形成体の露光によって生じた表面自由エネルギーの違いによって、露光部と未露光部では接着力が相違している。

次いで、図9(C)の剥離工程で、粘着テープ126の粘着面を密着した後に、端部より引き剥がすことによって、未露光部に形成された機能性層を剥がす方法、空気噴射ノズル127から空気を噴射する方法、あるいは剥離用薬剤によって、接着力が小さな部分から機能性層を除去することによって、機能性層128を形成する。

図10は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図であり、断面を説明する図である。

図9と同様に、図10(A)で示すような方法で、パターン形成体101上に、機能性層125を形成する。次いで、図10(B)で示すように、素子形成用基材129を密着する。

次いで、図10(C)に示すように、素子形成用基材129上に機能性層125を転写して機能性層128を有する素子を形成する。

図11は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図であり、断面を説明する図である。

図11(A)で示すように、基材102上に光触媒含有層104を設けたパターン形成体101に、フォトマスク120を用いて形成すべき素子のパターンに応じた露光106を行い特定の濡れ性を有する部位113を形成する。

次いで、図11(B)に示すように、シート130上に熱溶解性組成部層131を形成した熱転写体132の熱溶解性の組成物層の形成面をパターン形成体の露光面に密着する。

次いで、図11(C)に示すように、熱転写体132のシート側から加熱板133を押し当てる。

次いで、図11(D)に示すように、冷却後に熱転写体132を引き剥がし、最後に図11(E)に示すようなパターン105を形成した。

図12は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図であり、断面を説明する図である。

図12(A)に示すように、パターン形成体101にフォトマスク120を用いて露光をし、露光によって未露光部と特定の濡れ性を有する部位113を形成した。

図12(B)に示すように、吐出ノズル135から、濡れ性が変化した部位113に向けて紫外線硬化性樹脂組成物136を吐出する。

図12(C)に示すように、未露光部と露光部の濡れ性の相違によって、露光部に吐出した紫外線硬化性樹脂組成物は、界面張力の相違によって盛り上がる。

次いで、図12(D)に示すように、硬化用紫外線137を照射することによってマイクロレンズ138を形成することができる。

第2の本発明Bについて

以下、本発明の最良の実施形態について図面を参照して説明する。

本発明のカラーフィルタ

図13は本発明のカラーフィルタの実施形態の一例を示す概略縦断面図である。

図13において、本発明のカラーフィルタ201は、透明基板202、この透明基板202上に形成された濡れ性変化成分層としての光触媒含有層203、この光触媒含有層203の特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成されたブラックマトリックス（遮光層）204と複数色からなる着色層205、これらのブラックマトリックス204および着色層205を覆うように形成された保護層206を備えている。このカラーフィルタ201では、ブラックマトリックス204は着色層205の境界部に位置している。

図14は本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略縦断面図である。図14において、本発明のカラーフィルタ211は、透明基板212、この透明基板212上に形成されたブラックマトリックス（遮光層）214、このブラックマトリックス214を覆うように透明基板212上に形成された濡れ性変化成分層としての光触媒含有層213、この光触媒含有層213の特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された複数色からなる着色層215、および、この着色層215を覆うように形成された保護層216を備えている。そして、このカラーフィルタ211では、ブラックマトリックス214は着色層215の境界部に位置している。

また、図15は本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略縦断面図である。図15において、本発明のカラーフィルタ221は、透明基板222、この透明基板222上に形成されたブラックマトリックス（遮光層）224、このブラックマトリックス224を覆うように透明基板222上に順次形成された、第1の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層223aとこの光触媒含有層223aの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された赤色の着色層225Rからなる積層体、第2の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層223bとこの光触媒含有層223bの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された緑色の着色層225Gからなる積層体、第3の濡れ性変化成分層

としての光触媒含有層223cとこの光触媒含有層223cの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された青色の着色層225Bからなる積層体、および、着色層225を覆うように形成された保護層226を備えている。このカラーフィルタ221では、ブラックマトリックス224は着色層225の境界部に位置している。

さらに、図16は本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略縦断面図である。図16において、本発明のカラーフィルタ231は、透明基板232、この透明基板232上に形成された第1の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層233a、この光触媒含有層233aの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成されたブラックマトリックス（遮光層）234、ブラックマトリックス234を覆うように第1の光触媒含有層233a上に順次形成された、第2の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層233bとこの光触媒含有層233bの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された赤色の着色層235Rからなる積層体、第3の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層233cとこの光触媒含有層233cの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された緑色の着色層235Gからなる積層体、第4の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層233dとこの光触媒含有層233dの特定の濡れ性部位（高臨界表面張力部位）上に形成された青色の着色層235Bからなる積層体、および、着色層235を覆うように形成された保護層236を備えている。そして、このカラーフィルタ231では、ブラックマトリックス234は着色層235の境界部に位置している。

次に、上述の本発明のカラーフィルタの構成を説明する。

（透明基板）

上記のカラーフィルタ201, 211, 221, 231を構成する透明基板202, 212, 222, 232としては、石英ガラス、パイレックスガラス、

合成石英板等の可撓性のない透明なリジット材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明なフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコーニング社製7059ガラスは、熱膨脹率の小さい素材であり寸法安定性および高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式によるカラー液晶表示装置用のカラーフィルタに適している。

(濡れ性変化成分層)

また、カラーフィルタ201, 211, 221, 231を構成する濡れ性変化成分層としての光触媒含有層203, 213, 223, 233は、少なくともバインダーと光触媒からなり、光照射によって光触媒の作用で臨界表面張力が高くなり高臨界表面張力となる層である。

本発明の特徴である光触媒含有層における下記のような酸化チタンに代表される光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられる。

このような光触媒の作用を用いて、油性汚れを光照射によって分解し親水化して水により洗浄可能なものとしたり、ガラス等の表面に高臨界表面張力膜を形成して防曇性を付与したり、あるいは、タイル等の表面に光触媒の含有層を形成して空気中の浮遊菌の数を減少させるいわゆる抗菌タイル等が提案されている。

本発明において濡れ性変化成分層として光触媒含有層を用いた場合、光触媒により、バインダーの一部である有機基や添加剤の酸化、分解等の作用を用いて、光照射部の濡れ性を変化させて高臨界表面張力とし、非光照射部との濡れ性に大きな差を生じさせ、遮光層用組成物や着色層用組成物との受容性および反撥性を高めることによってカラーフィルタを得るものである。

この高臨界表面張力表面は、特に濡れ性を示す数値に限定されないが、一例と

して好ましくは、水との接触角に換算して 40° 以下、より好ましくは 10° 以下となるものであり、本発明ではマイクロシリンジから水滴を滴下して30秒後に接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用いて測定することができる。

本発明で使用する光触媒としては、光半導体として知られる酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）のような金属酸化物を挙げることができ、特に酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。

酸化チタンとしては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型の酸化チタンが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは励起波長が 380nm 以下にあり、このようなアナターゼ型酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）製STS-02（平均粒径 7nm ）、石原産業（株）製ST-K01）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学（株）製TA-15（平均粒径 12nm ））等を挙げることができる。

光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径が 50nm 以下、好ましくは 20nm 以下の光触媒を使用するのが好ましい。また、光触媒の粒径が小さいほど、形成された光触媒含有層の表面粗さが小さくなるので好ましく、光触媒含有層の表面粗さが 10nm を超えると、光触媒含有層の非光照射部の撥水性および撥油性低下が不十分となり好ましくない。

本発明において光触媒含有層に使用するバインダーは、主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えば、（1）ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分

解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、(2)撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

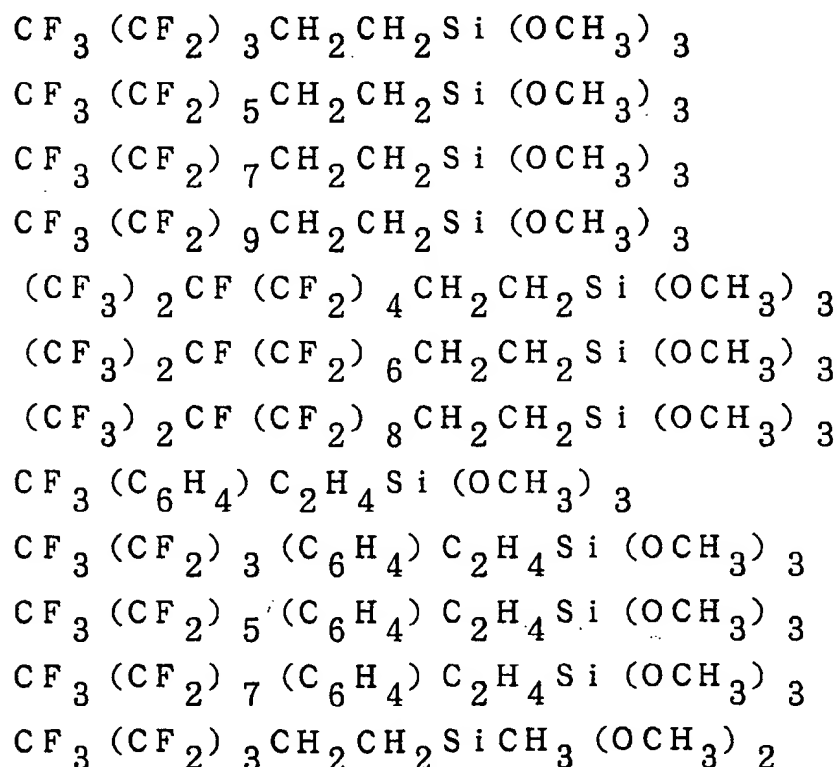
上記の(1)の場合、一般式 $Y_n Si X_{4-n}$ ($n=1\sim3$) で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が主体となる。上記一般式でYはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、または、エポキシ基を挙げることができ、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、または、アセチル基を挙げることができる。

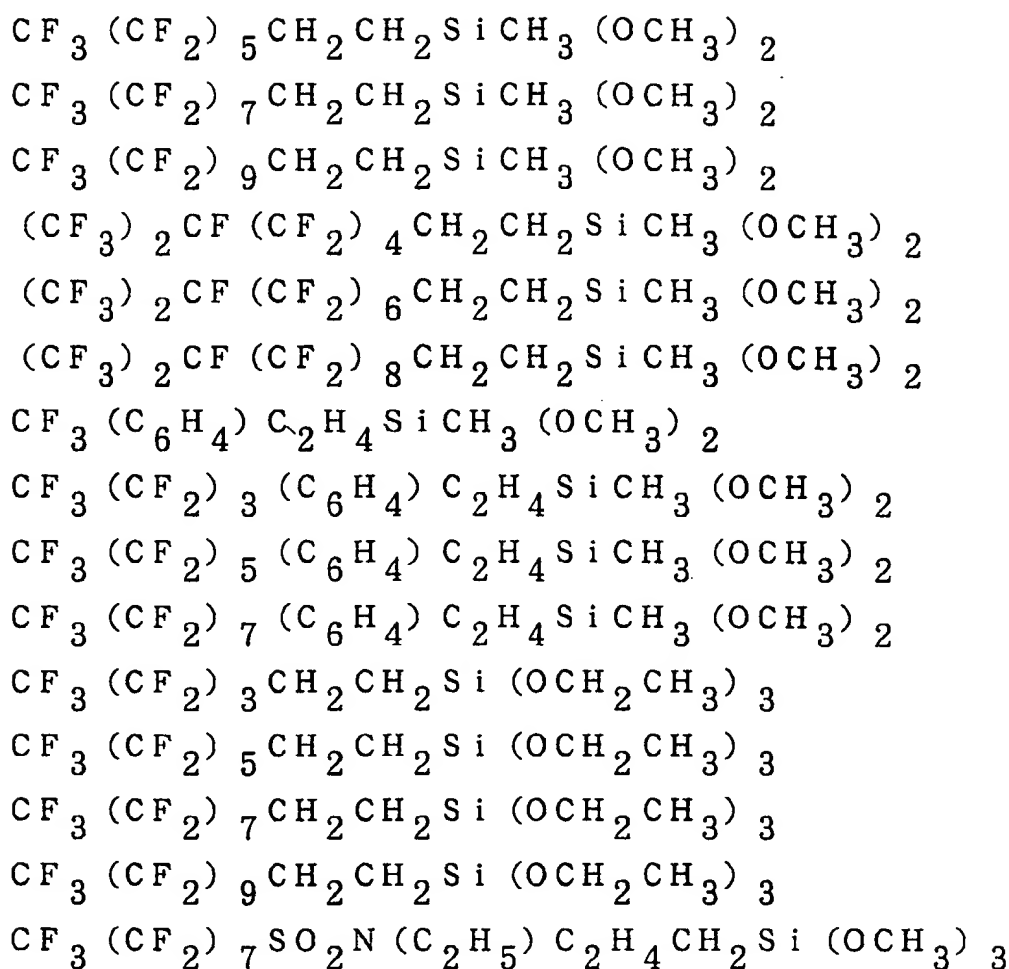
具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブROMシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブROMシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブROMシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブROMシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェ

ニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリエトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリエトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン； γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン； γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -

アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリ t -ブトキシシラン； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；および、それらの混合物を使用することができる。

また、バインダーとして、特にフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンが好ましく用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られたものを使用することができる。

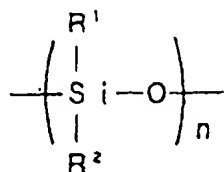




上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の撥水性および撥油性が大きく向上し、ブラックマトリックス組成物や着色層用組成物の付着を妨げる機能を発現する。

また、上記の(2)の反応性シリコンとしては、下記一般式B-1で表される骨格をもつ化合物を挙げることができる。

式B-1



ただし、 n は2以上の整数である。 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基である。モル比で全体の40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルである。また、 R^1 、 R^2 がメチル基のものが表面自由エネルギーが最も小さくなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、鎖末端もしくは側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基等の反応性基を有する。

また、上記のオルガノポリシロキサンとともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

本発明において光触媒含有層には上記の光触媒、バインダーの他に、界面活性剤を含有させることができる。具体的には、日光ケミカルズ(株)製N I K K O L B L、B C、B O、B Bの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製Z O N Y L F S N、F S O、旭硝子(株)製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-141、144、ネオス(株)製フタージェント F-200、F251、ダイキン工業(株)製ユニダインD S-401、402、スリーエム(株)製フロラードF C-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができ、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもで

きる。

また、光触媒含有層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマー等を含有させることができる。

カラーフィルタ201, 211, 221, 231を構成する光触媒含有層203, 213, 223, 233の形成は、光触媒とバインダーを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができ、バインダーとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成することができる。

光触媒含有層中の光触媒の含有量は、5～60重量%、好ましくは20～40重量%の範囲で設定することができる。また、光触媒含有層の厚みは10 μ m以下が好ましい。

本発明では、カラーフィルタ201, 211, 221, 231を構成する濡れ性変化成分層として、上記のような光触媒含有層の他に、有機高分子樹脂層を用いることができる。ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリスチレン等の有機高分子は、紫外線、特に250nm以

下の低波長成分を多く含む紫外線を照射することにより、高分子鎖が切断されて低分子化し、その結果、表面粗化が生じて濡れ性を変化させて高臨界表面張力となる。これを利用し、光照射部と非光照射部との濡れ性に大きな差を生じさせ、遮光層用組成物や着色層用組成物との受容性および反撥性を高めることによってカラーフィルタを得ることができる。尚、高臨界表面張力とは、上述のように水との接触角に換算して好ましくは 40° 以下より好ましくは 10° 以下となることを意味する。

(ブラックマトリックス)

カラーフィルタ201、231を構成するブラックマトリックス204、234は、それぞれ光触媒含有層203、第1の光触媒含有層233aの高臨界表面張力部位に形成され、着色層205、235の表面画素部の境界部および着色層の形成領域の外側に位置している。このようなブラックマトリックス204、234は、樹脂バインダー中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等を含有した層であり、厚みは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内で設定することができる。樹脂バインダーとしては、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の水性樹脂の1種または2種以上の混合物を用いることができる。また、樹脂バインダーとして、o/wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコンをエマルジョン化したもの等も用いることができる。

また、カラーフィルタ211、221を構成するブラックマトリックス214、224は、着色層215、225の表示画素部の境界部および着色層の形成領域の外側に設けられている。このようなブラックマトリックス214、224は、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み $1000 \sim 2000$ オングストローム程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターンニングして形成したもの、カーボン微粒子等の遮光性粒子を含有させたポリイミド樹脂、アクリル樹脂、

エポキシ樹脂等の樹脂層を形成し、この樹脂層をパターンニングして形成したもの、カーボン微粒子、金属酸化物等の遮光性粒子を含有させた感光性樹脂層を形成し、この感光性樹脂層をパターンニングして形成したもの等、いずれであってもよい。

(着色層)

着色層205, 215, 225, 235は、光触媒含有層の高臨界表面張力部位に形成されたものであり、赤色パターン、緑色パターンおよび青色パターンが所望のパターン形状で配列されており、無機顔料、有機顔料、染料等の着色剤からなる層、または、これらの着色層を樹脂バインダー中に含有した層である。樹脂バインダーとしては、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の水性樹脂の1種または2種以上の混合物を用いることができる。また、樹脂バインダーとして、o/wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。

着色層を構成する赤色パターン、緑色パターンおよび青色パターンのパターン形状は、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等の公知のいずれの配列とすることもできる。

(保護層)

保護層206, 216, 226, 236はカラーフィルタの表面を平坦化するとともに、着色層、あるいは、着色層と光触媒含有に含有される成分の液晶層への溶出を防止するために設けられるものである。この保護層の厚みは、使用される材料の光透過率、カラーフィルタの表面状態等考慮して設定することができ、例えば、0.1～2.0 μm の範囲で設定することができる。保護層は、例えば、公知の透明感光性樹脂、二液硬化型透明樹脂等のなかから、透明保護層として要求される光透過率等を有するものを用いて形成することができる。

本発明のカラーフィルタ製造方法

第1の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の実施形態について、図13に示されたカラーフィルタ201を例に図17を参照しながら説明する。

(第1の工程)

まず、第1の工程として、透明基板202上に濡れ性変化成分層としての光触媒含有層203を形成する(図17(A))。この光触媒含有層203の形成は、上述のような光触媒とバインダーを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を塗布した後、加水分解、重縮合反応を進行させてバインダー中に光触媒を強固に固定することにより形成できる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましく、塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。

次に、光触媒含有層203のブラックマトリックス形成部位に光照射を行い、光照射部位203'を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成する(図17(B))。この光照射は、ブラックマトリックス用のフォトマスクを介した水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等によるパターン照射でもよく、また、エキシマ、YAG等のレーザーを用いてブラックマトリックスのパターン形状に描画照射してもよい。この光照射に用いる光の波長は400nm以下の範囲、好ましくは380nm以下の範囲から設定することができ、また、光照射における照射量は、光照射部位203'が光触媒の作用により高臨界表面張力(例えば水の接触角が10°以下)を発現するのに必要な照射量とする。

次に、ブラックマトリックス用の塗料を光照射部位203'上に付着させ硬化してブラックマトリックス204を形成する(図17(C))。光照射部位

203' 上へのブラックマトリックス組成物の付着は、塗料をスプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により光触媒含有層203上に塗布することにより行うことができる。この場合、塗布された塗料は、低臨界表面張力を示す非光照射部位ではじかれて除去され、高臨界表面張力を示す光照射部位（特定の濡れ性部位）203' のみに選択的に付着する。また、光照射部位203' 上のブラックマトリックス組成物の付着は、インクジェット等のノズル吐出方式により行ってもよい。この場合、ノズル吐出により光照射部位203' 内に供給されたブラックマトリックス組成物は、高臨界表面張力を示す光照射部位203' に均一に拡散して付着するとともに、低臨界表面張力を示す非光照射部位には拡散することがない。また、仮にノズル吐出により供給された塗料が光照射部位203' からはみだしても、低臨界表面張力を示す非光照射部ではじかれて光照射部位203' 内に付着する。

さらに、ブラックマトリックス204の形成を真空を利用した成膜方式により行ってもよい。すなわち、光照射後の光触媒含有層203上に蒸着法等により金属薄膜を形成し、非光照射部と光照射部位203' の接着力の差を利用して、粘着テープを用いた剥離、溶剤処理等によりパターン化してブラックマトリックス204を形成することができる。

（第2の工程）

次に、光触媒含有層203上の赤色パターン205Rの形成部位に光照射を行い、光照射部位203' を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成する（図17（D））。この光照射は、上記のブラックマトリックスの形成工程（第1の工程）と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。次いで、赤色パターン用の塗料を光触媒含有層203に供給する。この塗料の供給は、上記のブラックマトリックスの形成工程（第1の工程）と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜

方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、ブラックマトリックス204および低臨界表面張力を示す非照射部位ではじかれて除去され、高臨界表面張力を示す照射部位203'のみに選択的に付着する。そして、照射部位203'上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化して赤色パターン205Rを形成する(図17(E))。尚、赤色パターン205Rの形成を真空を利用した成膜方式により行う場合、照射後の光触媒含有層203上に蒸着法等により赤色パターン用の塗料薄膜を形成し、非照射部と照射部位203'の接着力の差を利用して、粘着テープを用いた剥離、溶剤処理等によりパターン化して赤色パターン205Rを形成する。

上記の赤色パターン形成と同様の操作を繰り返して、緑色パターン205G、青色パターン205Bを形成し、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層205を形成し、この着色層205上に保護層206を形成することにより、図13に示されたカラーフィルタ201が得られる(図17(F))。

尚、第2の工程においてノズル吐出方式を用いる場合であって各色のパターン(画素)がブラックマトリックス204により囲まれている場合、第1の工程でブラックマトリックス204が形成された光触媒含有層203の全面に対して光照射を行い光触媒の作用により高臨界表面張力とし、その後、ノズルから各色のパターン形成部位ごとに着色パターン用塗料を供給して均一に拡散付着させ、その後、硬化処理を施して着色層を形成してもよい。

また、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を使用する場合、250nm以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。

第2の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の第2の実施形態について、図14に示されたカラーフィルタ211を例に図18を参照しながら説明する。

(第1の工程)

まず、第1の工程として、予めブラックマトリックス214が形成された透明基板212上に光触媒含有層213を形成する(図18(A))。この光触媒含有層213の形成は、上述の第1の実施形態における光触媒含有層の形成と同様に行うことができる。

次いで、光触媒含有層213上の赤色パターンの形成部位に光照射を行い、光照射部位213'を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成する(図18(B))。この光照射は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程(第1の工程)と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。

(第2の工程)

次に、赤色パターン用の塗料を光触媒含有層213に供給する。この塗料の供給は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程(第1の工程)と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、低臨界表面張力を示す非光照射部位ではじかれて除去され、高臨界表面張力を示す光照射部位213'のみに選択的に付着する。そして、光照射部位213'上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化して赤色パターン215Rを形成する(図18(C))。

上記の赤色パターン形成と同様の操作を繰り返して、緑色パターン215G、青色パターン215Bを形成し、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層215を形成し、この着色層215上に保護層216を形成することにより、図14に示されたカラーフィルタ211が得られる(図18(D))。

尚、第2の工程においてノズル吐出方式を用いる場合であって各色のパターン（画素）を囲むようにブラックマトリックス214がパターン形成されている場合、第1の工程でブラックマトリックス214を覆うように透明基板212上に形成された光触媒含有層213の全面を、図19に示されるようにブラックマトリックス214の線幅（W）よりも狭い線幅（w）の遮光パターン（図19に斜線で示）を有するマスクMを介して光照射して光触媒の作用により高臨界表面張力とし、その後、ノズルから各色のパターン形成部位ごとに着色パターン用塗料を供給して均一に拡散付着させ、その後、硬化処理を施して着色層を形成してもよい。

また、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いる場合、250nm以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。

第3の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の第3の実施形態について、図15に示されたカラーフィルタ221を例に図20を参照しながら説明する。

まず、予めブラックマトリックス224が形成された透明基板222上に第1の光触媒含有層223aを形成し、この光触媒含有層223a上の赤色パターンの形成部位に光照射を行い、光照射部位223'aを光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成する（図20（A））。第1の光触媒含有層223aの形成は、上述の第1の実施形態における光触媒含有層203の形成と同様に行うことができる。また、第1の光触媒含有層223aに対する光照射は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程（第1の工程）と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。次いで、赤色パターン用の塗料を第1の光触媒含有層223aに供給する。この塗料の供給は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程（第1の工程）と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空

を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、低臨界表面張力を示す非照射部位ではじかれて除去され、高臨界表面張力を示す照射部位223' aのみに選択的に付着する。そして、照射部位223' a上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化させて赤色パターン225Rを形成する(図20(B))。これにより、第1の光触媒含有層223aと、この光触媒含有層223aの照射部位(高臨界表面張力部位)223' aに形成された赤色パターン225Rとの積層体が、透明基板222上に形成される。

上記の赤色パターン形成と同様に、第2の光触媒含有層223bを形成し、この光触媒含有層223b上の緑色パターン225Gの形成部位に照射を行い、照射部位223' bを光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成し(図20(C))、緑色パターン用の塗料を照射部位223' b上に付着させ硬化させて緑色パターン225Gを形成する(図20(D))。これにより、第2の光触媒含有層223bと、この光触媒含有層223bの照射部位(高臨界表面張力部位)223' bに形成された緑色パターン225Gとの積層体が、透明基板222上に形成される。

同様の操作を繰り返して、第3の光触媒含有層223cと、この光触媒含有層223cの照射部位(高臨界表面張力部位)223' cに形成された青色パターン225Bとの積層体を、透明基板222上に形成する。これにより、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層225を形成し、この着色層225上に保護層226を形成することにより、図15に示されたカラーフィルタ221が得られる(図20(E))。

尚、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いる場合、250nm以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて照射を行う。

第4の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の第4の実施形態について、図16に示されたカラーフィルタ231を例に図21を参照しながら説明する。

(第1の工程)

まず、第1の工程として、透明基板232上に第1の光触媒含有層233aを形成し、この光触媒含有層233a上のブラックマトリックスの形成部位に照射を行い、光照射部位233'aを光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成する(図21(A))。この第1の光触媒含有層233aの形成は、上述の第1の実施形態における光触媒含有層203の形成と同様に行うことができる。また、第1の光触媒含有層233aに対する照射は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程(第2の工程)と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。

次いで、ブラックマトリックス用の塗料を光照射部位233'a上に付着させ硬化してブラックマトリックス234を形成する(図21(B))。光照射部位233'a上へのブラックマトリックス組成物の付着は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程(第1の工程)と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。

(第2の工程)

第1の工程で形成されたブラックマトリックス234を覆うように第1の光触媒含有層233aに第2の光触媒含有層233bを形成し、この光触媒含有層233b上の赤色パターンの形成部位に照射を行い、光照射部位233'bを光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより、特定の濡れ性部位を形成する(図21(C))。第2の光触媒含有層233aの形成は、上述の第1の光触媒含有層233aの形成と同様に行うことができる。また、第2の光触媒含有

層233bに対する光照射は、上述の第1の光触媒含有層233aに対する光照射と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。次いで、赤色パターン用の塗料を第2の光触媒含有層233bに供給する。この塗料の供給は、上述の第1の実施形態におけるブラックマトリックス用の形成工程（第2の工程）と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、ブラックマトリックス234および低臨界表面張力を示す非光照射部位ではじかれて除去され、高臨界表面張力を示す光照射部位233' bのみに選択的に付着する。そして、光照射部位233' b上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化して赤色パターン235Rを形成する（図21（D））。これにより、第2の光触媒含有層233bと、この光触媒含有層233bの光照射部位（高臨界表面張力部位）233' bに形成された赤色パターン235Rとの積層体が、第1の光触媒含有層233aに形成される。

同様の操作を繰り返すことにより、第3の光触媒含有層233cと、この光触媒含有層233cの光照射部位（高臨界表面張力部位）233' cに形成された緑色パターン235Gとの積層体を第2の光触媒含有層233b上に形成し、さらに、第4の光触媒含有層233dと、この光触媒含有層233dの光照射部位（高臨界表面張力部位）233' dに形成された青色パターン235Bとの積層体を第3の光触媒含有層233c上に形成する。これにより、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層235を形成し、この着色層235上に保護層236を形成することにより、図16に示されたカラーフィルタ231が得られる（図21（E））。

上述のように、本発明では、ブラックマトリックス組成物や着色層用組成物をブラックマトリックスや着色層を形成する箇所のみを選択的に付着させることができるので、塗料の使用効率が極めて高いものとなる。

尚、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いる場合、250 nm以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。

上述のカラーフィルタおよびカラーフィルタの製造方法の実施形態として示した着色層の色数、形成位置等は例示であり、これに限定されるものではない。

第3の本発明Cについて

濡れ性の違いによるパターン

(濡れ性)

本発明における基材は、その表面にレンズを形成するための材料を含む液体（以下、レンズ用組成物ともいう）が付着する部分と付着しない部分に区別される濡れ性の違いを有するものである。このように区別される表面を有していれば、特に濡れ性を示す数値は限定されない。また、濡れ性が区別される表面は、基材それ自体の表面であっても、湿し水処理といった表面処理後の基材表面であってもよい。

本発明において濡れ性は、飽和炭化水素系の液体などの分散力成分のみを有する液体、水などの水素結合を持つ液体、およびそれ以外の分散力成分と極性成分を持つヨウ化メチレンなどの液体の接触角、または固体表面の表面自由エネルギー、固体表面の臨界表面張力などで評価できる。本発明を限定するものではないが、一例としては本発明に用いる基材の濡れ性の高い部分は、例えば70 dyne/cm以上、濡れ性の低い部分は、例えば30 dyne/cm以下であることができる。

(濡れ性変化方法)

基材表面の濡れ性を変化させ、パターンを形成する方法は、基材の表面を改質する方法、基材の表面に濡れ性の異なる被膜を部分的に形成する方法、基材表面の被膜を部分的に除去し濡れ性の異なる部分を形成する方法、基材表面全体に被膜を形成しその被膜を部分的に改質する方法などがあげられ、特に限定されない。

このうち好ましい方法は、基材表面全体に被膜を形成しその被膜を部分的に改質する方法であり、特に、基材表面全体に光照射によって濡れ性が変化する光触媒含有層を形成し、光照射によってパターンを形成することが、現像が必要ない、パターン形成時に転写や除去にともなうゴミが出ない、大きな段差なく濡れ性の異なる部分が形成できる、材料が安価である等の利点をもち、微細なレンズを精度良く大量生産を行うことができる点でより好ましい。

(パターン形状)

レンズ用組成物を付着させる部分は、濡れ性が変化した部分または変化しなかった部分のいずれであってもよいが、そのパターン形状は、レンズを形成できるものであれば特に限定されない。好ましくは、レンズ用組成物を付着させるパターン形状は、正方形、円、正六角形などであることができる。

レンズ用組成物を付着させる部分の個数は限定されないが、好ましくは多数の付着部分を規則的に設けることが好ましい。

パターンの大きさは、用途に応じて適宜設計できる。本発明のレンズの製造方法は、微細なマイクロレンズを形成できる点にも特徴があり、微小なものとしては例えば直径 $2\mu\text{m}$ の大きさであることができる。

また、レンズ用組成物付着部と非付着部との面積比も限定されないが、例えば $10000:1\sim1:10000$ であることができる。

レンズ

(レンズを形成する材料)

本発明のレンズを構成する材料は、基材に液状のものとして付着させた後に硬化することができ、硬化後は用途に応じたレンズとして機能できる透明材料であれば特に限定されない。

このような材料としては、例えば光硬化性樹脂と光重合開始剤との組み合わせ、および熱硬化性樹脂などが挙げられる。このうち紫外線硬化樹脂などの光硬化性

樹脂は硬化が容易かつ迅速である点、硬化時にレンズ形成材料および基材が高温とならない点などで好ましい。

また、上記のような材料を着色剤にて着色し、有色フィルタ機能を兼ね備えた有色レンズとする場合、着色剤としては染料、無機顔料、有機顔料等が挙げられる。

このような材料としては具体的には例えば次のものが挙げられる。

(1) 光硬化性樹脂組成物

本発明に好適に用いられる光硬化性樹脂組成物としては可視光域に透明性の高いものが挙げられる。ここでいう光硬化性樹脂組成物とは少なくとも1個以上の官能基を有し、光重合開始剤に硬化エネルギー線を照射することにより発生するイオンまたはラジカルによりイオン重合、ラジカル重合を行い分子量の増加や架橋構造の形成を行うモノマーやオリゴマーなどである。ここでいう官能基とは、ビニル基、カルボキシル基、水酸基などの反応の原因となる原子団または結合様式である。

このようなモノマー、オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル型、エンチオール型、アクリル型等があげられる、硬化速度、物性選択の幅の広さからアクリル型が好ましい。アクリル型の代表例を以下に示す。

(1-1) 単官能基のもの

2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルEO付加物アクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートのカプロラクトン付加物、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、ノニルフェノールEO付加物にカプロラクトン付加したアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリ

レート、フルフリルアルコールのカプロラクトン付加物アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート、3-メチル-5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート等。

(1-2) 多官能基のもの

ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ヒドロキシピバルアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシジエトキシ)フェニル]メタン、水添ビスフェノールエチレンオキサイド付加物のジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートペンタアクリレート混合物、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物アクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、2-アクリロイロキシエチルホスフェート等。

(2) 光重合開始剤

本発明で使用される光重合開始剤は特に限定されるものではなく公知のものから選んで使用できる。代表例としては以下のものがあげられる。

(2-1) カルボニル化合物

アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ミヒラーケトン系、ベンジル系、ベンゾイン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインベンゾエート系、 α -アシロキシムエステル等

(2-2) イオウ化合物

テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類等

(2-3) リン系化合物

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィノキシド等

(3) 熱可塑性樹脂組成物

可視光域に透明性の高い熱可塑性樹脂組成物、透明性の他に屈折率、分散特性、複屈折率などの光学的特性にすぐれたものが好ましい。代表例としては、ポリカーボネイト、ポリメチルメタクリレート、メチルフタレート単独重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネイト、アクリロニトリル・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・スチレン共重合体、ポリ(-4-メチルペンテン-1)等が挙げられる。

(4) 着色剤

本発明のレンズは、レンズを形成する材料に染料を溶解、または顔料を分散する等の方法により着色し有色レンズとすることができる。本発明で用いることのできる着色剤は染料、有機顔料、無機顔料のいずれでも良く、有色フィルタで通常用いられているものが使用できる。その中でも高い濃度を与えることができ、レンズ硬化時や、使用時に退色の起きにくい材料が好ましく、例えば以下のものがあげられる。

アゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、フタロシアニン系染料、カルボニウム系染料、キノンイミン系染料、メチン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ベンゾキノン系染料、ナフトキノン系染料、ナフタルイミド系染料、ペリノン系染料、ピリリウム系染料、チアピリリウム系染料、アズレニウム系染料、スクアリリウム塩系染料、等の染料。ジアントラキノン、ハロゲン化銅フタロシアニン、銅フタロシアニン、その他フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ピラントロン系顔料等の多環キノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ピロール系顔料、ピロロピロール系顔料、アゾ系顔料、等の有機顔料。その他着色剤としての条件に合致するものであれば使用することができる。上記の着色剤は、特に他の制約がない限り任意の組み合わせで任意比率で混合して使用することができる。

(レンズ用組成物)

レンズ用組成物は上記のようなレンズを形成するための原料が含まれているものであれば特に限定されない。

レンズ用組成物の形態としては、モノマーと重合開始剤とからなる液体、モノマーと重合開始剤とが溶解または分散しているもの、オリゴマーと重合開始剤とからなる液体、オリゴマーと重合開始剤とが溶解または分散しているもの、モノマーおよびオリゴマーと重合開始剤とが溶解または分散しているものが挙げられる。

また、有色レンズとする場合の原料液としては、上記の原料液に着色剤が溶解または分散したものが挙げられる。

(レンズ用組成物付着部分)

本発明のレンズの製造方法において、レンズ用組成物は、基材表面の濡れ性の違いによるパターンのいずれの部分に付着させてもよい。換言すれば、基材表面の濡れ性を变化させた部分に付着させてもよく、または变化させなかった部分に付着させてもよい。具体的な一例としては、濡れ性が高い部分もしくは高臨界表

面張力部分に付着させる、または濡れ性が低い部分もしくは低臨界表面張力部分に付着させることができる。低臨界表面張力部分にレンズ用組成物を付着させる場合は、好ましくは高臨界表面張力部分を予め湿し水によって被覆して、レンズ用組成物と高臨界表面張力部分が直接接触しないようにして低臨界表面張力部分に付着させることができる。

(レンズ焦点距離の調整)

本発明のレンズの製造方法の大きな特徴の一つは、レンズの焦点距離を調整すること、すなわち曲率を変化させることが極めて容易にできることである。

図22とともに本発明のレンズの焦点距離の調整を具体例を用いて説明する。透明基材301上にはレンズ用組成物との濡れ性が低い光触媒含有層303が形成されており、この光触媒含有層303の一部には、レンズ用組成物との濡れ性が高く、レンズ用組成物を付着させる部分に対応する濡れ性が変化した光触媒含有層（以下変成光触媒含有層303'ともいう）が設けられている。さらに変成光触媒含有層303'の上にはレンズ用組成物302が付着している。図22(A)は、レンズ用組成物302を少量付着させた例であり、レンズ用組成物302が少量であっても、変成光触媒含有層303'全体に広がるため、曲率の小さい焦点距離の長いマイクロレンズを形成することができる。図22(B)は、レンズ用組成物を中程度の量付着させた例であり、図22(A)と比較して曲率が上がり、焦点距離が短いマイクロレンズが形成される。図22(C)は、レンズ用組成物を大量に付着させた例であり、レンズ用組成物302が大量であっても、レンズ用組成物が濡れ性の低い光触媒含有層303には広がらず、曲率の高い焦点距離の短いマイクロレンズが形成される。

このように、本発明のレンズの製造方法によれば、マイクロレンズの焦点距離は、1ヶ所あたりのレンズ用組成物の付着量で簡単に制御できる利点がある。また、底面の大きさは、パターンの大きさで規定されるため、レンズ用組成物の量

が変化しても底面の大きさは変化しない長所を有する。また、レンズ用組成物を最初に付着する位置が多少ずれていても、濡れ性の違いによりパターンの位置にレンズ用組成物の位置が修正されるため位置精度の極めて高いマイクロレンズアレイを製造することができる点で優れている。

(コーティングによるレンズ用組成物付着)

本発明のレンズの製造方法においては、レンズ用組成物を基材表面にコーティングすることによって、付着させることができる。このコーティングを行うにあたっては、具体的には例えば、ディップコーティング、ロールコーティング、ブレードコーティング、スピンドコーティング、エアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、ロッドコーティング、グラビアコーティング、ロータリースクリーンコーティング、キスクーティング、スロットオリフィスコーティング、スプレーコーティング、キャストコーティング、押し出しコーティングなどの方法を用いることができ、これらは短時間に大量のレンズ形状物を作成する点で有利である。

また、複数色の有色レンズアレイの場合は、基材表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記のような各方法によるコーティング方法にて着色したレンズ用組成物を付着させる工程と、必要によりレンズ用組成物を硬化させる工程とを、一色ずつ必要色数分だけ繰り返すことにより製造することが可能である。

(ノズル吐出によるレンズ用組成物付着)

本発明のレンズの製造方法においては、レンズ用組成物を基材表面にノズル吐出することによって、付着させることができる。この吐出を行うにあたっては、具体的には例えば、マイクロシリンジ、ディスペンサー、インクジェット、針先よりレンズ用組成物を電界などの外部刺激により飛ばす方式、外部刺激により振動する圧電素子などの振動素子を用いて素子よりレンズ用組成物を飛ばす方式、

針先に付着させたレンズ用組成物を基材表面に付着させる方式などの方法を用いることができ、これらは、接触角が大きく高さの高いレンズ形状物を作成する点で有利である。

また、複数色の有色レンズアレイを製造する場合は、前記のような各方法による必要色数分のノズルを使用し、各ノズルからの各色のレンズを形成するための材料を含む着色したレンズ用組成物を基材表面にノズル吐出することによって付着させることができる。

また、単色のノズルを用いて複数色の有色レンズアレイを製造する場合は、基材表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記のような各方法によるノズル吐出にて着色したレンズ用組成物を付着させる工程と、必要によりレンズ用組成物を硬化させる工程とを、必要色数分だけ繰り返すことにより製造することも可能である。

(マイクロレンズアレイ)

本発明のレンズの製造方法においては、好適にはマイクロレンズを規則的に配置させてマイクロレンズアレイを製造する。このマイクロレンズアレイの配列は、濡れ性の違いによるパターンに対応し、マイクロレンズの底面の形状も濡れ性の違いによるパターンに対応しているので、本発明の好適態様であるマイクロレンズの位置および形状の精度は高いものとなっている。また、濡れ性の高い部分にのみレンズ用組成物を付着させることが可能であるため、その場合、密着性がより強固であり、より強度の高いマイクロレンズが製造できる。また、接触面は円形のみでなく、多角形の形状にデザインすることができるので、円形レンズに比べ、レンズ形状物以外の部分の面積を小さくすることが可能であり、開口率の高いマイクロレンズアレイを容易に製造できる。

また着色したレンズ用組成物を付着させることにより、上記マイクロレンズと同様に位置および形状精度が高く、密着性および強度が高く、開口率の高い、有

色マイクロレンズアレイを容易に製造することができる。

図23に、このような本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイの断面図を示す。基材301上に光触媒含有層303および濡れ性が変化した変成光触媒含有層303'が形成され、さらに変成されていない光触媒含有層303上にレンズ302が形成されている。

図24に、このような発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイの断面図を示す。基材301上に光触媒含有層303および濡れ性が変化した変成光触媒含有層303'が形成され、さらに変性されていない光触媒含有層303上に有色の第1色レンズ315、第2色レンズ316、第3色レンズ317が形成されている。

基材

基材を構成する材料は、それ自体または層を形成して表面に濡れ性の違いによるパターンを形成することができ、かつ、マイクロレンズを形成できるものであれば特に限定されない。基材に透明材料を用い光透過性の基材とすると、後の工程でレンズを基材からとりはずす必要がなく、マイクロレンズアレイの製造に大いに有効である。このような基材の材料としては、一般にマイクロレンズアレイの製造に用いられているものであれば、限定されず、無機材料、有機材料のいずれであってもよく、例えば好ましくは、ソーダガラス、石英ガラス、光学ガラス、(HOYA(株)製BSC7など)、電子工学用ガラス(無アルカリガラスなど)および透光性セラミックス、ポリカーボネート、メチルメタクリレート単重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンなどのプラスチックフィルム、プラスチックシートなどを挙げることができる。

基材の形状、厚みは、用途に応じて変化させることができ、通常用いられている形態であることができる。

光触媒含有層

(濡れ性変化の原理)

本発明の好適態様においては、光の照射によって近傍の物質（バインダーなど）に化学変化を起こすことが可能な光触媒を用いて、光照射を受けた部分に濡れ性の違いによるパターンを形成することができる。本発明の好適態様の酸化チタンに代表される光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、バインダーなどの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によってバインダーなどの化学構造を変化させることにより、基材表面の濡れ性が変化すると考えられる。

本発明の好適態様では、光触媒により、バインダーの一部である有機基や添加剤の酸化、分解などの作用を用いて、光照射部の濡れ性を変化させて高臨界表面張力化し、非照射部分との濡れ性に大きな差を生じさせ、パターン情報を記録する。

(光触媒材料)

本発明に好適に用いられる光触媒材料としては、例えば光半導体として知られている酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化すず (SnO_2)・チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)・酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3) のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である点で有利である。

光触媒としての酸化チタンにおいては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）、STS-02、平均結晶子径7 nm）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12 nm）を挙げることができる。

光触媒の粒径は、粒径が小さいものの方が光触媒反応が効率的に生起し、光触媒含有層の表面の粗さが小さくなるので好ましい。平均粒径が50 nm以下のものが好ましく、より好ましくは20 nm以下のものが好ましい。

光触媒含有層中の光触媒の量は、5重量%～60重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。

(バインダー成分)

本発明の好適態様において光触媒含有層に用いられるバインダーは、好ましくは主骨格が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、(1)ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは(2)撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

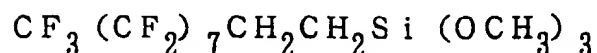
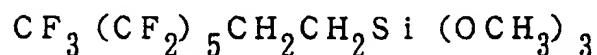
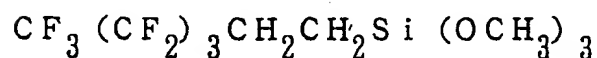
前記(1)の場合、一般式 $Y_n Si X_{4-n}$ ($n=1\sim3$)で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基であることができる。

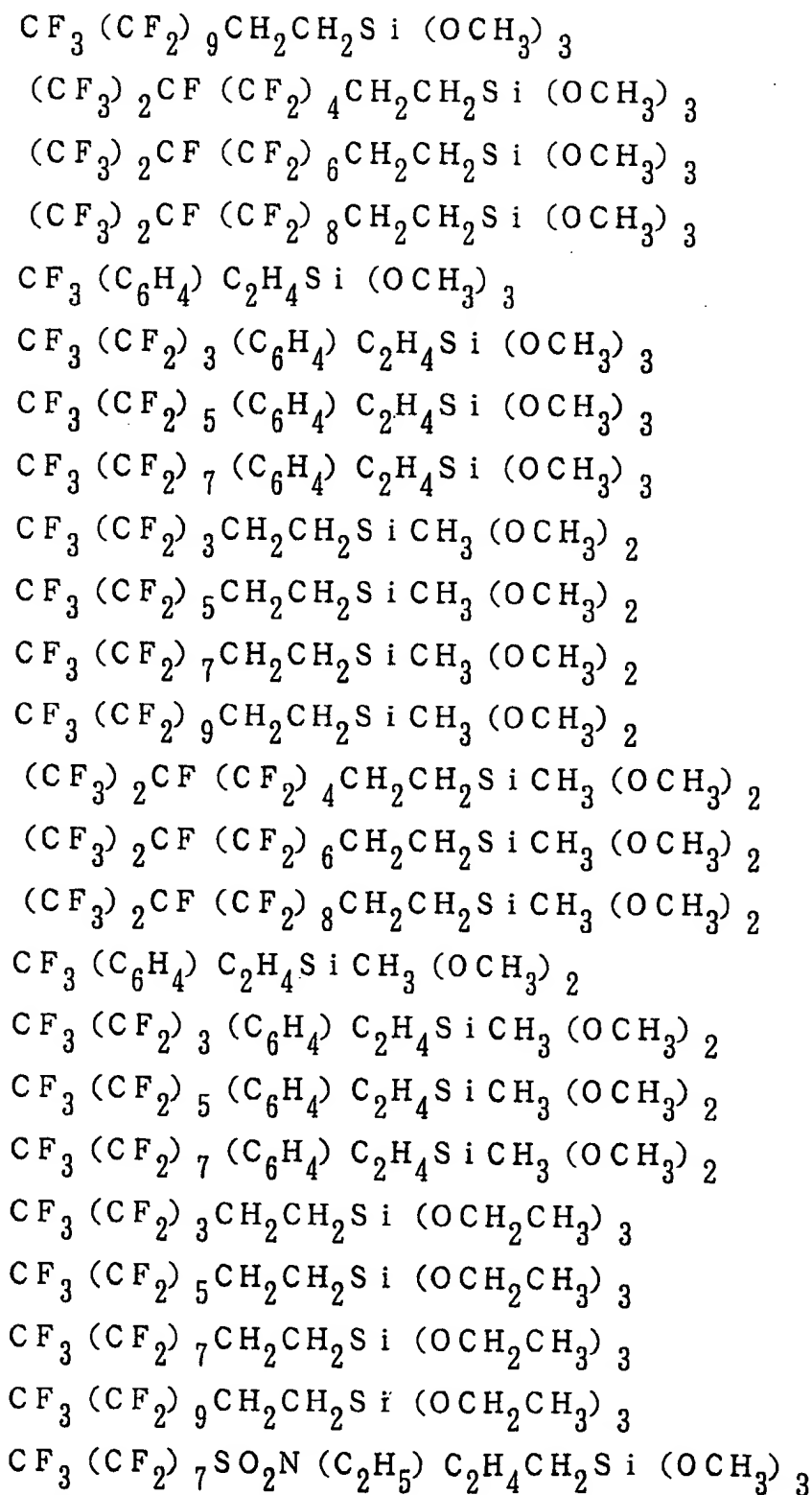
具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ t -ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ t -ブトキシシラン； n -プロピルトリクロルシラン、 n -プロピルトリブロムシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリイソプロポキシシラン、 n -プロピルトリ t -ブトキシシラン； n -ヘキシルトリクロルシラン、 n -ヘキシル

トリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリt-ブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリt-ブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリt-ブトキシシラン；γ-グリシドキシプロピルメチ

ルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ t -ブトキシシラン； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリ t -ブトキシシラン； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を挙げることができる。

また、バインダーとして、特に好ましくはフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用してもよい。

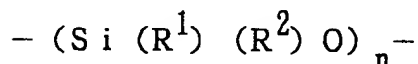




上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとし

て用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の撥水性および撥油性が大きく向上し、レンズ組成物やブラックマトリックス用塗料などの付着を妨げる機能が向上する。

前記(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。



ただし、 n は2以上の整数、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40モル%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 R^1 および/または R^2 がメチル基であるものが表面自由エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

(光触媒含有層に用いるその他の成分)

本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、未露光部の濡れ性を低下させるため界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュポン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-141、144、ネオス製：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、

176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

また、本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができる。

(光触媒含有層の形成方法)

光触媒含有層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布して形成することができる。また結合剤として紫外線硬化型の成分を含有している場合には、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、基材上に光触媒を含有した組成物の層を形成することができる。

光触媒等を含む塗布液を用いる場合に、塗布液に使用することができる溶剤としては、特に限定されないが、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

(光触媒を作用させる照射光線)

光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができれば限定されない。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

例えば光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が

380 nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、その他の紫外線光源を使用することができ、照度、照射量等を変えることにより、膜表面の濡れ性を変化させることができる。

図25は本発明の好適態様であるこのような光触媒を用いたマイクロレンズの製造方法の一例を示す説明図である。図25(A)に示されるように、基材301上に光触媒含有層303を形成し、その上からフォトマスク304を介して照射光線305を照射し、変成光触媒含有層303'を形成する。次いで、図25(B)に示されるように、吐出ノズル306からレンズ用組成物を吐出し、変成光触媒含有層303'に付着させることで、レンズ302を形成することができる。

遮光層

本発明のレンズに好適に用いられる遮光層はレンズの位置および形状に対応して形成されたものであり、レンズ周囲の不要な光線がレンズに入射しないように設けられるものである。遮光層は、より好ましくはマイクロレンズアレイに設けられる。

本発明の好適態様においては、遮光層の形成方法は限定されないが、好ましくはこの遮光層の形成もレンズの形成と同様に濡れ性の違いを用いて形成する。具体的には、透明基材のレンズを形成しない側である裏面に、レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するための濡れ性の違いによるパターンを形成し、基材の遮光層パターンの特定の濡れ性を有する部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させ、遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させることにより遮光層を有するレンズを製造する。

遮光層を形成する材料としては一般的なものであれば特に限定されないが、例えばカーボンブラックを含有するアクリル系熱可塑性樹脂よりなる塗材を用いて

形成される遮光性樹脂薄膜などが挙げられる。

図26は、このような本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。図26においては、基材301の上に光触媒含有層303が設けられており、その変成光触媒含有層303'でない部分にレンズ302が形成され、さらに基材301のレンズ302が形成されていない面（裏面）にも光触媒含有層303が形成され、その変成光触媒含有層303'上に遮光層307が設けられている。

図27はこのような遮光層を有するマイクロレンズアレイの遮光層が設けられた面から見た平面図である。遮光層307の開口部がレンズ302の中央に対応して設けられていることが分かる。

撮像装置への利用

本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイは、撮像装置の光感度を高めるために、例えばCCDといった撮像素子に隣接または密着する部品として好適に用いることができる。この場合、好ましくは迷光によるコントラスト低下等といった特性への悪影響を避ける等の理由により、遮光層を設けることが好ましい。また光の透過性を高めるため、あるいは光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により、光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み1 μ m以下、より好ましくは0.2 μ m以下とする。

図28はこのような遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなる撮像装置の一例を示す断面図である。有色フィルタ309及び光電変換素子310からなる撮像素子部318上に遮光層307を有するマイクロレンズアレイ320が設けられている。入射光308はマイクロレンズアレイを介して撮像素子部318に入射する。

また、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイは、撮像素子の構成素子である有色フィルタと、マイクロレンズアレイが有する機能を合わせ持つこ

とができ、有色フィルタを使用しない簡素な構成でマイクロレンズアレイの機能を有する撮像素子を実現できる。この場合、好ましくは迷光によるコントラスト低下や彩度の低下等といった特性への悪影響を避けるため等の理由により、遮光層を設けることが好ましい。また光の透過性を高めるため、あるいは光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により、光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下とする。

図29はこのような遮光層307を有する有色のマイクロレンズアレイ321を用いてなる撮像装置の一例を示す断面図である。光電変換素子上に、遮光層を有する有色マイクロレンズが設けられている。入射光308は、有色マイクロレンズアレイを介して光電変換素子310に入射する。

ディスプレイへの利用

本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイは、目視者方向への輝度を高めるために、例えば液晶ディスプレイなどのディスプレイに隣接または密着する部品として好適に用いることができる。この場合、好ましくは室内照明や太陽光など周囲の外光の影響を抑え表示画質を向上させるために遮光層を設けることが好ましい。また、光の透過性を高めるため、光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下とする。

図30はこのような遮光層307を有するマイクロレンズアレイ320を用いてなる液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。液晶ディスプレイ上に遮光層を有するマイクロレンズが設けられている。液晶ディスプレイ部より発せられた光はマイクロレンズアレイを介して外部に発光311として発せられる。

また、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイは、ディスプレイの構成素子である有色フィルタと、マイクロレンズアレイが有する機能を合わせ持

つことができ、有色フィルタを使用しない簡素な構成でマイクロレンズアレイの機能を有するディスプレイを実現できる。

この場合、好ましくは室内照明や太陽光など周囲の外光の悪影響を抑え表示画質を向上させるために遮光層を設けることが好ましい。また、光の透過性を高めるため、光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下とする。

図31はこのような遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いてなる液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。光源314、液晶素子313、遮光層307を有する有色マイクロレンズアレイ321で構成され、光源314より液晶素子313を通して発せられた光は有色マイクロレンズアレイ321を介して外部に発光311として発せられる。

第4の本発明Dについて

本発明は、光の照射によって近傍の物質に化学変化を起こすことが可能な光触媒含有層を有する平版印刷版原版に、図案、画像、文字等のパターンを形成して平版印刷版として利用するものである。

本発明の、酸化チタンに代表される光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。

このような光触媒の作用を用いて、油性汚れを光照射によって分解し、油性汚れを親水化して水によって洗浄可能なものとしたり、ガラス等の表面に高臨界表面張力膜を形成して防曇性を付与したり、あるいはタイル等の表面に光触媒の含有層を形成して空気中の浮遊菌の数を減少させるいわゆる抗菌タイル等が提案されている。

本発明は、光触媒による有機物の分解等の作用を用いて、パターン形成部とパターンが形成されない部分との濡れ性を変化させることによって、パターン形成部の印刷インクとの受容性、あるいは撥インク性を高めることによって平版印刷版を得たものである。

本発明の平版印刷版に使用する光触媒としては、光半導体として知られている酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Si_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3) のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である。

酸化チタンとしては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。

アナターゼ型酸化チタンとしては、平均粒径が20nm以下のものが好ましく、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業、STS-02、平均結晶子径7nm）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm）を挙げることができる。

本発明の光触媒を含有する層は、光触媒をバインダー中に分散させて形成することができる。光触媒は、バインダーをも光励起により分解するおそれがあるため、バインダーは高い結合エネルギーを有するものが主成分となるように構成されることが好ましく、印刷版として利用することを考慮すると耐刷性、耐摩耗性も要求される。したがって、バインダーとしては、主骨格が大きな結合エネルギーを持ち、ゾルゲル反応等により架橋して大きな強度を発揮し、かつ光触媒の作用により濡れ性の変化する物質でもあるシリコン樹脂を使用することが好ましい。シリコン樹脂は、一般式 $\text{Y}_n\text{SiX}_{4-n}$ ($n=1\sim3$) で表されるケイ素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が主体となる。

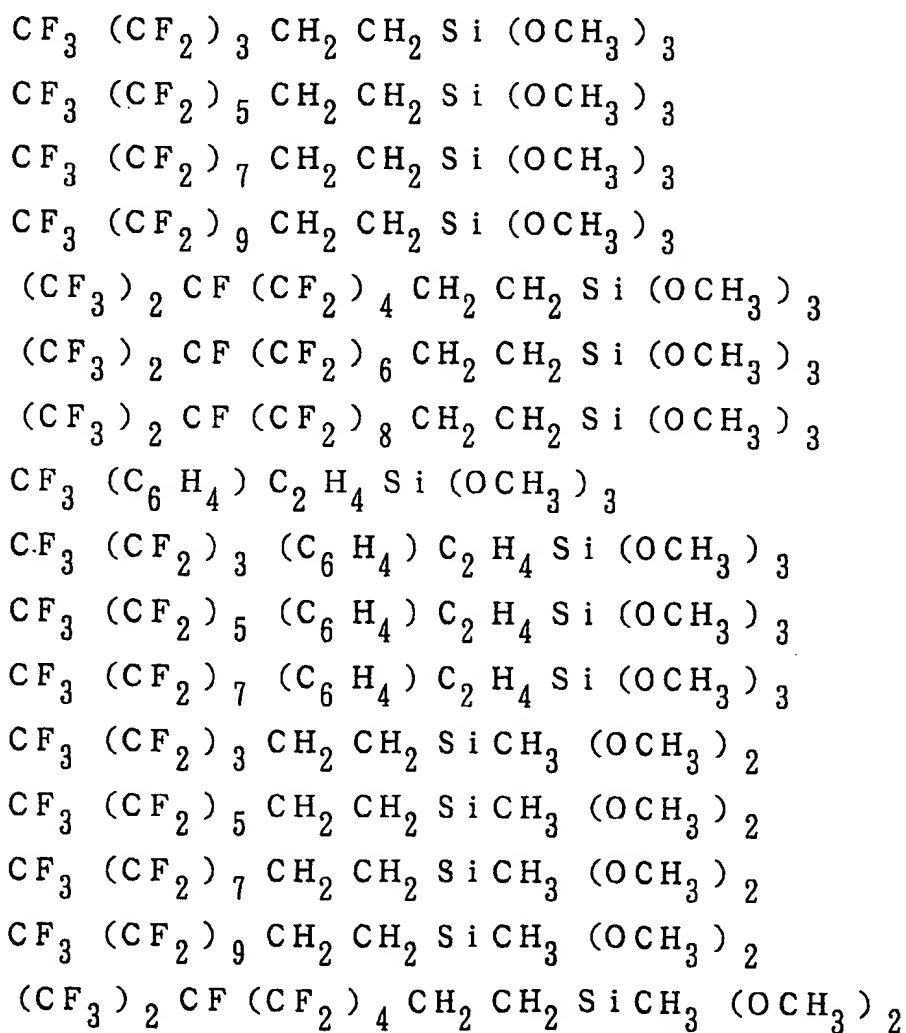
Yは、アルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、あるいはエポキシ基を挙げることができ、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基を挙げることができる。

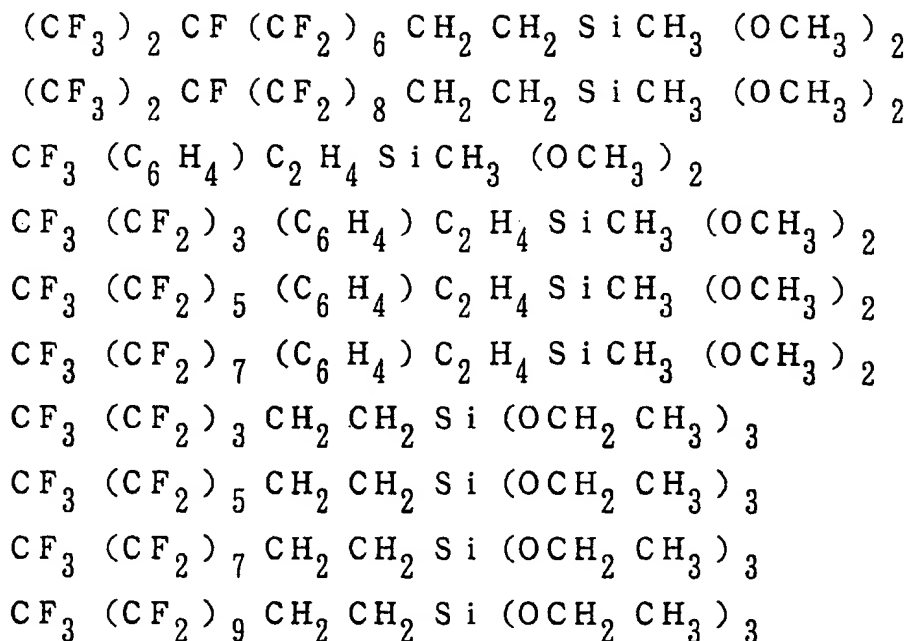
具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン；n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニル

ジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；
フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチ
ルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラ
ン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロ
シラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリ α -ブトキシヒドロシラン；ビ
ニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリ α -
ブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピ
ルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロ
プロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、
トリフルオロプロピルトリ α -ブトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルメチ
ルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエト
キシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシ
ドキシプロピルトリ α -ブトキシシラン； γ -メタアクリロキシプロピルメチル
ジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -
メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピ
ルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラ
ン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリ α -ブトキシシラン； γ -アミノプロピ
ルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -
アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、
 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ α -ブ
トキシシラン； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプ
トプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラ
ン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリ

イソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン； β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン；及びそれらの部分加水分解物；及びそれらの混合物を使用することができる。

また、本発明の平版印刷版原版の光触媒含有層は、フルオロアルキル鎖を含有していても良く、具体的には下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物から形成される。またフルオロアルキル基を有する化合物としては、下記の化合物を挙げることができ、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用しても良い。





また、チタン系、アルミニウム系、ジルコニウム系、クロム系のカップリング剤も使用することができる。

これらのカップリング剤を用いることによって、架橋を高め、また強度を大きくすることができる。

これらのフルオロアルキルシランを用いることによって撥油性が大きく向上し、樹脂組成物の付着を妨げる機能を発現する。

光触媒とオルガノシロキサンとを含む層は、光触媒の量は、5重量%～50重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。光触媒、バインダーは、溶剤中に分散させて塗布液を調製して塗布する。使用することができる溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

光触媒は、粒径が小さいものの方が光触媒反応が効率的に起こるので好ましい。平均粒径が50 nm以下のものが好ましく、より好ましくは20 nm以下のものが好ましい。

アナターゼ型チタニアは励起波長が380 nm以下にあり、このような光触媒

の場合には光触媒の励起は紫外線により行うことが必要である。紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、YAGレーザー、その他の紫外線光源を使用することができ、照度、照射量等を変えることにより、膜表面の濡れ性を変化させることができる。

また、露光をレーザー等の微細なビームで行う場合には、マスクを使用することなく直接に所望のパターンを描画することができるが、その他の光源の場合には、所望のパターンを形成したマスクを使用して光照射してパターンを形成する。パターン形成用のマスクは、蒸着用マスクのように金属板に形成されたもの、ガラス板に金属クロムで形成されたフォトマスク、あるいは印刷用途では、製版用フィルム等を使用することができる。

マスクを使用する場合には、光触媒含有層と密着露光することにより解像度は高くなるが、感度が著しく低下するために、100 μm 前後の間隔を設けて露光することが好ましい。

本発明の光触媒含有層は、イオンのドーピング、蛍光物質の添加、感光性色素の添加によって、可視光等に感受性を有するようにすることができる。パターン形成体に添加することができる感光性色素としては、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素等のシアニン色素を挙げることができ、他の有用な色素としては、クリスタルバイオレット、塩基性フクシンなどのトリフェニルメタン色素等のジフェニルメタン色素、ローダミンBの様なキサンテン色素、ビクトリアブルー、ブリリアントグリーン、マラカイトグリーン、メチレンブルー、ピリリウム塩、ベンゾピリリウム塩、トリメチンベンゾピリリウム塩、トリアリルカルボニウム塩等が挙げられる。

光触媒を含んだ塗布液は、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基板に塗布することができる。またバインダーと

して紫外線硬化型の成分を含有している場合には、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、基板上に光触媒を含有した組成物の層を形成することができる。本発明の平版印刷版に使用することができる基板としては、ガラス、金属、プラスチック、織布、不織布等を挙げることができる。

以下に、図面を参照して本発明を説明する。図32および図33は、本発明の印刷版の作製工程の一例を説明する図である。

図32(A)に示すように、印刷版原版401は、基板402上に直接に、あるいはプライマー層403を形成した後に光触媒含有組成物層441を形成しても良い。図32(B)に示すようにパターン情報を記録するために、所定のパターン405の露光406を行い、図32(C)に示すように光触媒407の作用によって、シリコン化合物のアルキル鎖をOH基とし、露光したパターンに応じて表面の濡れ性を変化させる。光が照射されない部分は低表面自由エネルギー部408の状態にあるが、光が照射された部分は、濡れ性が変化する。そこで、樹脂層組成物409を塗布すると、濡れ性が変化した部位410に選択的に樹脂層組成物409の層が形成される。

次いで、図33(A)に示すように、熱、あるいは紫外線を照射して樹脂層組成物409を硬化して、印刷等に耐える樹脂層411を形成する。さらに、図33(B)に示すように、樹脂層を形成した後に、マスク等を用いずに、全面露光412をする。

この露光によって、図33(C)に示すように、硬化層が形成されていない領域の光触媒407の作用によって、シリコン化合物のアルキル鎖をOH基とし、低表面自由エネルギー部408を高表面自由エネルギー部413とすることができる。

以上のようにして得られた平版印刷版は、水なしあるいは水ありのいずれの方法でも印刷に用いることができる。

図34は、平版印刷版を印刷に使用する場合について説明する図である。

図34(A)は、水なし版として印刷に使用する場合の例を示したものであり、

図34(B)は、水あり版として使用する場合の例を示したものである。

低表面自由エネルギーの樹脂層411が撥インキ性である場合には、図34(A)に示すように、樹脂層は撥インキ性を示すために、インキ414を反撥し、樹脂層にはインキは受容されず、樹脂層が形成されていない部位のみにインキが付着し、被印刷体に転写することによって印刷が行われる。

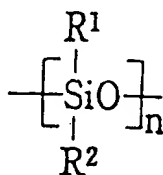
また、樹脂層411がインキ受容性である場合には、湿し水415によって樹脂層411以外の領域に湿し水を付着させ、樹脂層411は、インキが受容されるので被印刷体にインキを転写することによって印刷をすることができる。

また、組成物中に光によって変色するスピロピラン等のフォトクロミック材料あるいは光触媒の作用により分解される有機色素等を混合することにより、形成されたパターンを可視化しても良い。

本発明の印刷版原版が乾式版である場合について説明する。

本発明に使用される撥インキ層としては、シリコーンゴム、分子中にフッ素を有するゴムなどのフッ素化合物が挙げられるが、シリコーンゴムが好ましい。このようなシリコーンゴム層は、線状オルガノポリシロキサン、好ましくはジメチルポリシロキサンをまばらに架橋することにより得られるものであり、代表的なシリコーンゴム層は、下記に式D-1で示すような繰り返し単位を有するものである。

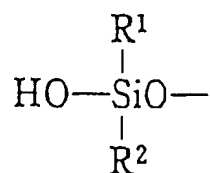
式D-1



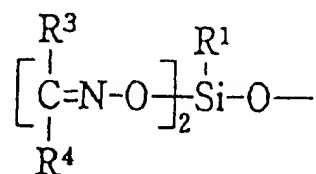
式D-1において、nは2以上の整数である。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリール、あるいはシアノアルキル基である。全体の R^1 、 R^2 の40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化フェニルであり、 R^1 、 R^2 の60%以上がメチル基であるものが好ましい。また、鎖末端もしくは側鎖において分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。

本発明の印刷版に適用するシリコーンゴム層の場合には次に示すような縮合型の架橋を行うシリコーンゴム(RTV、LTV型シリコーンゴム)を用いる。このようなシリコーンゴムとしてはオルガノポリシロキサン鎖の R^1 、 R^2 の一部が水素原子に置換されたものも使用できるが、式D-2、式D-3および式D-4の表される末端同志で架橋されるものも使用できる。これにさらに過剰の架橋剤を存在させる場合もある。

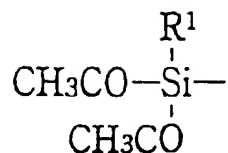
式D-2



式D-3



式D-4

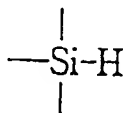


ここで、 R^1 、 R^2 は式D-1と同様である。 R^3 、 R^4 は一価の低級アルキル基である。このような縮合型の架橋を行うシリコーンゴムには、錫、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリル酸ジブチル錫、錫(II)オクテート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒が添加される。

縮合型のシリコーンゴムを用いる場合の各成分の配合割合に関しては、例えば式D-1で示される繰り返し単位を有する化合物100重量部に対し、式D-3あるいはD-4で示される構造を有する化合物を0.1～100重量部、必要に応じて公知の触媒を0～50重量部加えることにより形成される。

更に、以下の式D-5と式D-6との付加反応により架橋を行ったシリコーンゴム層も挙げることができる。多価ヒドロジェンオルガノポリシロキサンと1分子中に2個以上の式D-6の結合を有するポリシロキサンとの反応によって得られ、望ましくは以下の成分からなる組成物を架橋硬化したものである。

式D-5

式D-6 $-\text{CH}=\text{CH}-$

すなわち、

(1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基（望ましくはビニル基）を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(2) 1分子中に少なくとも式5を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部

(3) 付加触媒 0.00001~10重量部

成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、アルケニル基以外の有機基としては、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。成分(1)は水酸基を微量有してもよい。

成分(2)の水素は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反撥性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。

成分(1)および成分(2)の分子構造は直鎖状、環状、分枝状いずれでもよく、いずれかが少なくとも一方の分子量が1000を越えることがゴム物性の面で好ましく、更に、成分(2)の分子量が1000を越えることが好ましい。

成分(1)としては、 α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の（メチルビニルシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体などが例示される。

また、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、 α , ω -ジメチルポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端メチル基の（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）共重合体、環状ポリメチルハイドロジェンシロキサンなどが例示される。

成分(3)の付加触媒は、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が望ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金な

どが例示される。

これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ（メチルビニル）シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。これらの組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。したがって、組成物のゴム化までのポットライフを長くし、かつ光触媒含有層上での硬化時間を短くする目的で、組成物の硬化条件は、基材、光触媒含有層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に硬化するまで高温に保持しておくことが、光触媒含有層との接着力の安定性の面で好ましい。

これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコキシシランなどの公知の接着性付与剤、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加することもでき、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加させることもできる。

また、上記したシリコーンゴムの代わりにフッ素樹脂を撥インキ層として用いることも可能である。このようなフッ素樹脂としては、具体的には以下のようなものが挙げられる。

(1) パーフルオロアルキルメタクリレートとヒドロキシ基を有するアクリルモノマ、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合樹脂。

(2) パーフルオロアルキルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合樹脂。

(3) パーフルオロアルキルメタクリレートとメタクリル酸との共重合樹脂。

(4) パーフルオロアルキルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合樹脂。

このようなフッ素樹脂が、活性水素官能基と活性水素と反応しうる官能基の両方を有する場合、あるいは活性水素官能基を有するフッ素樹脂と活性水素と反応しうる官能基を有するフッ素樹脂を混合して用いる場合には、架橋剤を使用してもよい。

フッ素樹脂層中の各成分の配合割合については、フッ素樹脂が全体の60～100重量%になるようにするのが好ましく、より好ましくは全体の80～98重量%になるようにするのがよい。

次に、湿式版の場合について説明する。

湿式版のインキ受容部を形成する樹脂層は、例えば、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等を用いたアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとエチレンまたは塩化ビニル等の共重合体、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラールのようなビニルアセタール樹脂、ポリスチレン、スチレンとブタジエン、メタクリル酸エステル等の共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン及びその塩素化物、ポリエステル樹脂（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ビスフェノールAのポリカーボネート）、ポリアミド樹脂（例、ポリカプラミド、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンセバカミド）、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、ビニル変性アルキッド樹脂、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエステル誘導体、ワックス、ポリオレフィン、ろうなどがある、上記樹脂組成物をコーティング後、熱、光処理により硬化させ、インキ受容性、耐刷性を備えたパターンニングされた画線部を形成する。

塗布方法としては、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター、スピンコーター等が挙げられる。

また、本発明においては、厚膜で塗布することによって光が下層に届かないようにすることができ、それによって光触媒による反応も起こらないようにするこ

とができる。

例

以下に、実施例を示し本発明を説明する。

実施例A-1

グラスカHPC7002（日本合成ゴム）30g、アルキルアルコキシシランであるグラスカHPC402H（日本合成ゴム）10gを混合し、攪拌装置によって5分間攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により、面積が 7.5 cm^2 のガラスからなる基材に塗布し、 150°C の温度で10分間乾燥し、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ のナトリウムイオンブロック層を形成した。

次に、グラスカHPC7002（日本合成ゴム）15g、グラスカHPC402H（日本合成ゴム）5g、チタニアゾル（日産化学製 TA-15）を混合した。この溶液をスピンコーティング法により、ナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを 150°C の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒をオルガノポリシロキサンによって強固に固定した厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の光触媒含有層を有するパターン形成体を作製した。

得られたパターン形成体にキセノンランプによって $6.6\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で紫外線照射を行い、水に対する接触角の経時変化を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）により測定した。結果を図5に示す。図より、接触角が徐々に減少し 10° 以下となることがわかる。

また、格子状のマスクを介して紫外線照射することにより、キセノンランプで $6.6\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で6時間照射し、照射部 9° 、未照射部 102° の濡れ性が異なるパターンの形成を行うことができた。

実施例A-2

厚さ0.15mmの脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層形成用組成物（関西ペイント製 カンコート90T-25-3094）の20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃において1分間乾燥し、3μmのプライマー層を得た。このプライマー層上に実施例A-1記載の光触媒含有層を形成し、水なし印刷版原版を得た。

次いで、Nd:YAGレーザー（355nm ラムダフィジックStar Line）を用い、記録エネルギーは、 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ としてパターン形成を行った。得られた印刷版をオフセット印刷機（アルファー技研製 アルファーニューエース）に取り付け、水なし印刷用インキ（ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍）を用いて、5000枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

また、レーザーに代えて、175線/インチで、2%から98%の網点を有するグラデーションネガフィルムを介してキセノンランプにより露光した点を除いて同様にして印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-3

シリカゾルであるグラスカHPC7002（日本合成ゴム）3g、アルキルアルコキシシランであるHPC402H（日本合成ゴム）1gを混合し、5分間攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により面積が 7.5cm^2 のガラス製の基材に塗布し、膜厚2μmのナトリウムイオンブロック層を形成した。

次にイソプロピルアルコール3g、シリカゾル（日本合成ゴム製 グラスカHPC7002）0.75g、アルキルアルコキシシラン（日本合成ゴム製 グラスカHPC402H）0.25g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶

液) 0.15 gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保持しながら攪拌した。その後、酸化チタン(石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K01:固形分濃度10重量%)を2 g添加し、さらに30分間攪拌した。

この分散液を先に作製したナトリウムブロック層を形成した基材にスピンコーティング法により塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシロキサンによって強固に固定化された膜厚3 μm の光触媒含有層を形成した。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、 $R_a = 2 \text{ nm}$ であった。

また、格子状のマスクを介して高圧水銀灯によって70 mW/cm^2 の照度で2分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した結果を表A-4に示す。

実施例A-4

実施例A-3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を作製し、次にイソプロピルアルコール3 g、オルガノシラン(東芝シリコン製TSL8113) 0.4 g、フルオロアルキルシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液) 0.15 g、酸化チタン(石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K01:固形分濃度10重量%)を2 g添加混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピンコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化された厚さ3 μm の光触媒含有層を形成することができた。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、実施例A-3と同様に、触針法により測定したところ、 $R_a = 2 \text{ nm}$ であった。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを介して高

圧水銀灯によって $70\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で2分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）により測定した結果を表A-4に示す。

実施例A-5

ポリカーボネート基材上に、実施例A-4に記載と同様にスピコートによって厚さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の光触媒含有層を形成し、光触媒含有層上に、 $50\text{ lp}/\text{mm}$ の解像度のチャートマスクを介して高圧水銀灯によって $70\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で2分間紫外線照射を行った。

得られた光触媒含有層上に、表面張力が既知の種々の液体を滴下して、接触角を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）によって測定し、Zismanプロットによって臨界表面張力を求めたところ、未露光部の臨界表面張力は $14.6\text{ mN}/\text{m}$ 、露光部では $72.3\text{ mN}/\text{m}$ であった。

次いで、水なし平版インキ（ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍）をRIテスター（石川島産業機械製 RI-2型）を用いて、露光済み光触媒含有層上に全面塗布した。図6に示すように、未露光部は、撥油性によりインキがはじき、露光部のみに選択的に塗布され、透明なポリカーボネートの基材102上に光触媒層104を介して $50\text{ lp}/\text{mm}$ の藍色ストライプ状のパターン118が得られた。

実施例A-6

シリカゾルであるグラスカHPC7002（日本合成ゴム）3g、アルキルアルコキシシランであるHPC402H（日本合成ゴム）1gを混合し、5分間攪拌した。この溶液をスピコーティング法により厚さ 0.15 mm の脱脂したアルミニウム板上に塗布し、膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ のプライマー層を得た。

次いで、このプライマー層上に、実施例A-3およびA-4記載の光触媒含有層を形成し、水なし印刷版原版を得た。

次いで、Nd:YAGレーザー(355nm ラムダフィジックStar Line)を用い、記録エネルギーは、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ としてパターン形成を行った。得られた印刷版をオフセット印刷機(アルファー技研製 アルファニューエース)に取り付け、水なし印刷用インキ(ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍)を用いて、5000枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

また、レーザーに代えて、1.75線/インチで、2%から98%の網点を有するグラーションネガパターンを介して高圧水銀灯によって $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で2分間紫外線照射を行って同様に印刷特性を評価したところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-7

実施例A-3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシラン(東芝シリコン製TSL8113)2.2g、フルオロアルキルシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.15g、酸化チタン粉末(石原産業製 ST-21 平均粒径20nm)0.2gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化された厚さ3 μm の光触媒含有層を形成することができた。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、触針法により測定したところ、 $R_a=4\text{nm}$ であった。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを介して、高圧水銀灯によって $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で5分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器

(協和界面科学製 CA-Z型)により測定した結果を表A-4に示す。

実施例A-8

実施例A-7に記載の方法で作製した厚さ $0.3\mu\text{m}$ の光触媒含有層に、大きさが $150\times 300\mu\text{m}$ の遮光層が $30\mu\text{m}$ 間隔で配置されたマスクを介して高圧水銀灯により $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で5分間紫外線照射を行った。

得られた光触媒含有層上に、表面張力が既知の種々の液体を滴下して、接触角を接触角測定器(協和界面科学製 CA-Z型)によって測定し、Zismanプロットによって臨界面張力を求めたところ、未露光部の臨界面張力は $15.4\text{mN}/\text{m}$ 、露光部では $73.3\text{mN}/\text{m}$ であった。

次いで、カーボンブラック(三菱化学製 #950)4g、ポリビニルアルコール(日本合成化学製 ゴーセノール AH-26)0.7g、水95.3gを混合し、加熱溶解して、 12000rpm で遠心分離して $1\mu\text{m}$ のガラス製フィルタで濾過し、遮光性パターン用組成物を得た。

得られた遮光性パターン用組成物の表面張力を表面張力計(協和界面科学製 PD-Z型)で測定したところ、 $37.5\text{mN}/\text{m}$ であった。

これをブレードコーターによって、ブレード間隙 $40\mu\text{m}$ 、速度 $0.6\text{m}/\text{分}$ で露光済み光触媒含有層上に全面塗布した。図7に示すように、未露光部は遮光性パターン用組成物をはじき、露光部のみに選択的に塗布され、 100°C で30分間加熱することにより、ガラスからなる基材102上に光触媒層104を介して格子状の遮光性パターン119が得られた。

実施例A-9

実施例A-3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシラン(東芝シリコン製 TSL811/3)2.2g、フルオロアルキルシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタ

ンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液) 0.15g、酸化チタン粉末(石原産業製 ST-21 平均粒径20nm) 0.2gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化された厚さ3 μ mの光触媒含有層を形成することができた。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、実施例A-1と同様に、触針法により測定したところ、Ra=4nmであった。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを介して、高圧水銀灯によって70mW/cm²の照度で5分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製 CA-Z型)により測定した結果を表A-4に示す。

実施例A-10

実施例A-3と同様の方法でガラス基材上にナトリウムイオンブロック層を形成した。次いで、実施例A-9と同様の方法で光触媒含有層を形成し、実施例A-9と同様の方法で露光を行った。

未露光部および露光部をX線光電子分光装置(V. G. Scientific社 ESCALAB 220-I-XL)によって元素分析を行った。シャリーのバックグラウンド補正、スコフィールドの相対感度係数補正により定量計算を行い、得られた結果をSiを100とした場合の重量による相対値で表A-1に示す。

表A-1

	Si	C	O	Ti	F
未露光部	100	98	179	21	40
露光部	100	21	220	20	0

露光により、炭素およびフッ素量の割合が減少し、酸素の割合が増加すること

100

を示しており、実施例A-9の結果から、水に対する接触角が減少していることを考慮すれば、露光の結果、ケイ素原子に結合していたメチル基、フルオロアルキル基等の有機基が、水酸基等の酸素含有量に置換されたものと考えられる。

実施例A-11

実施例A-3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシラン（東芝シリコン製TSL8113）0.4g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製MF-160E：N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.75g、酸化チタン（石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K01：固形分濃度10重量%）2gを混合した。得られた分散液を60分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピンコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化された厚さ3μmの光触媒含有層を形成することができた。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを介して高圧水銀灯によって70mW/cm²の照度で10分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）により測定した結果を表A-4に示す。

実施例A-12

実施例A-4と同様の方法で、厚さ0.3μmの光触媒含有層を形成した。100μmのピッチの遮光層を有するマスクを介して、高圧水銀灯によって70mW/cm²の照度で2分間紫外線照射を行った。カラーフィルターの着色画素形成用の感光性樹脂組成物をディスペンサー（EFD社製 1500XL）によって滴下すると露光部に濡れ広がり、画素を形成することができた。

実施例A-13

イソプロピルアルコール3g、オルガノシラン（東芝シリコン製TSL8113）0.3g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製 MF-160E：N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液）0.45g、酸化チタン（石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K01：固形分濃度10重量%）2gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピンコーティング法により厚さ0.3mmのアルミニウム基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化された厚さ0.5μmの光触媒含有層を形成した。

得られたパターン形成体を熱板上で種々の温度に加熱した状態で、超高圧水銀灯（ウシオ電機製 UXM-3500、ML-40D型ランプハウス）から、熱線を取り除いて、241nm～271nmの紫外光のみを、 $8.1\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で300秒間照射し、水に対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）により測定した。結果は表A-2に示すように、加熱によって光触媒反応が促進されることを示している。

表A-2

	露光前	露光後
25	130°	118°
60℃	130°	40°
100℃	130°	5° 以下

実施例A-14

実施例A-3と同様の方法で、縦10cm、横10cmの石英ガラス上に、光触媒含有層を形成した。光透過部の大きさが150μm×300μmで、30μ

mの間隔に配置されたネガ型のフォトマスクを、パターン形成体上に、密着および $100\mu\text{m}$ の間隔を設けて配置して高圧水銀灯で、 $320\text{nm}\sim 390\text{nm}$ の紫外光を $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で2分間照射した後に、水に対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）により測定し、結果を表A-3に示す。

表A-3

	未露光部	露光部
密着したもの	113°	97° 以下
$100\mu\text{m}$ の間隔を設けたもの	113°	5° 以下

実施例A-15

実施例A-14と同様に $100\mu\text{m}$ の間隔を設けるとともに、パターン形成体の露光面上に空気を吹き付けた状態で同様に露光すると、露光部は70秒間で、水の接触角が 5° 以下となった。

実施例A-16

縦 10cm 、横 10cm 、厚さ 0.1cm のガラス基材上に、実施例A-10と同様に、プライマー層、光触媒含有層を形成した。縦、横が $100\mu\text{m}$ の遮光部を $20\mu\text{m}$ の間隔で形成したフォトマスクを介して、高圧水銀灯から、 $320\text{nm}\sim 390\text{nm}$ の紫外光を $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で7分間照射した。

次いで、厚さ $10\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム上に、熱溶融性インキ層として、以下の組成

カーボンブラック（三菱化学工業製 #25）	20重量部
エチレン-酢酸ビニル共重合体（三井デュポンポリケミカル製）	10重量部
カルナバワックス	10重量部
パラフィンワックス（日本精蠟製 HNP-11）	60重量部

からなる熱溶融性インキ組成物層を形成したインキリボンパターン露光した光

103

触媒含有層上に密着させて、90℃に加熱した後に、150mm/秒の速度で、70度の角度でインキリボンを引き剥がした。

パターン形成体の未露光部にはインキは付着せず、露光部のみにインキが転写され、遮光性のパターンを形成することができた。

実施例A-17

縦10cm、横10cm、厚さ0.1cmのガラス基材上に、実施例A-10と同様に、プライマー層、光触媒含有層を形成したパターン形成体を作成した。得られたパターン形成体に5μmの幅の線を線幅と同じ間隔を設けて形成したフォトマスクを介して、高圧水銀灯から、320～390nmの紫外光を70mW/cm²の照度で7分間照射した。

次いで、光照射したパターン形成体を化学めっき用のセンシタイザー液（上村工業製 ガラス・セラミック用S-10X）を希釈した12.5ml/lの濃度の液に25℃において20秒間揺動しながら浸漬し、水洗後、還元触媒付与液（上村工業製 パラジウムコロイド触媒 A-10X）を希釈した12.5ml/lの濃度の液に25℃において20秒間揺動しながら浸漬し、80℃の無電解ニッケルめっき液（上村工業製 ニムデンLPX）に1時間揺動浸漬処理することによって、露光部に膜厚0.5μmのニッケル層を形成することができた。

更に、90℃の無電解金めっき浴（上村工業製 ELGB511）に、5分間揺動しながら浸漬して、ニッケルパターン上に厚さ0.1μmの金層を形成し、更に60℃の厚付用無電解金めっき浴（上村工業製 GCBEL2M）に1時間揺動しながら浸漬して、膜厚2μmの金を形成した。

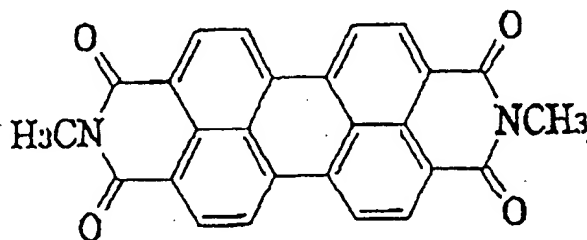
実施例A-18

縦10cm、横10cm、厚さ0.1cmの石英ガラス基材上に、実施例A-4と同様の組成物をスピコートして膜厚0.4μmの光触媒含有層を形成した。次いで、開口部が23μm×12μmの長方形のパターンを形成したフォトマス

クを介して水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で90秒間露光し、光触媒含有層上に表面自由エネルギーの高い長方形のパターンが形成された透明基材を得た。

次いで、得られた透明基材の全面に真空度 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、蒸着速度 1 nm/秒 の速度で式A-4に示す化学構造式を有するペリレン系顔料の薄膜を真空蒸着した。次いで、薄膜の表面をアセトンにて洗浄したところ、露光部と未露光部の接着性の違いにより、未露光部のみ蒸着膜が剥離し、 $23 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ の長方形の赤色顔料の長方形のパターンを形成することができた。

式A-4



実施例A-19

厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム上に、実施例A-4と同様の組成物をスピコートして膜厚 $0.4 \mu\text{m}$ の光触媒含有層を形成した。これに、幅 $50 \mu\text{m}$ で描画された回路パターンを有するネガ型フォトリソマスクを介して、水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で90秒間露光し、光触媒含有層上に表面エネルギーの高い部分が形成された透明基材を得た。

次いで、得られた透明基材の全面に真空度 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、蒸着速度 4 nm/秒 の速度でアルミニウムを真空蒸着した。次いで、アルミニウム薄膜の表面を、セロハン粘着テープ（セキスイ製 JIS Z 1522）によって 135° 、

300 mm/秒の速度で引き剥がしたところ、露光部と未露光部のアルミニウム薄膜と透明基材との接着性の違いにより、未露光部のみ蒸着膜が剥離し、幅50 μm 、膜厚0.1 μm の幅の回路の形成された回路パターンを得ることができた。

実施例A-20

石英ガラス上に、実施例A-4と同様の組成物をスピコートして膜厚0.3 μm の光触媒含有層を形成した。光触媒含有層上に開口部直径5 mmのマスクを介して、水銀ランプにより70 mW/cm^2 の照度で2分間紫外線照射を行った。

得られた光触媒含有層上に、表面張力が既知の種々の液体を滴下して、接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）によって測定して、Zismanプロットによって臨界表面張力を求めたところ、未露光部の臨界表面張力は、14.6 mN/m 、露光部では72.3 mN/m であった。

次いで、紫外線硬化型モノマー（荒川工業製 ビームセット770）100重量部、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア1700）5重量部を混合した組成物を作製した。

得られた紫外線硬化型モノマー組成物の表面張力を表面張力計（協和界面科学製PD-Z型）によって測定したところ、35 mN/m であった。また、粘度を粘度計（秩父小野田製CJV5000）にて測定したところ、4.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。この紫外線硬化型モノマーを、露光済みの光触媒含有層上にスピコートによって全面塗布した。

未露光部は、紫外線硬化型モノマー組成物を反発し、露光部のみに選択的に塗布された。次いで、高圧水銀灯により70 mW/cm^2 の照度で3分間紫外線照射したところ、紫外線で硬化した樹脂の直径5 mmの円形パターンが得られた。

比較例A-1

市販のオフセット印刷用原版でサーマルプレートPearl dry（Press-tec製）を用いて実施例A-3と同様に特性を評価をし、その結果を表A

－4に示す。

比較例A－2

市販のオフセット印刷用原版で水なしオフセット版 H G I I（東レ製）を用いて実施例A－3と同様に特性を評価をし、その結果を表A－4に示す。

比較例A－3

フルオロアルキルシランを用いなかった点を除き実施例A－4と同様の方法で光触媒含有層を形成し、実施例A－4と同様にして光触媒含有層の特性を評価し、その結果を表A－4に示す。

比較例A－4

実施例A－3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシラン（東芝シリコーン製 T S L 8 1 1 3）2.2g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製 M F - 1 6 0 E : N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - N - エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液）0.15g、酸化チタン粉末（石原産業製 S T - 4 1 平均粒径50nm）0.2gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピンコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化された厚さ3μmの光触媒含有層を形成することができた。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、実施例A－1と同様に、触針法により測定したところ、 $Ra = 30\text{nm}$ であった。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを介して高圧水銀灯によって $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で5分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製 C A - Z 型）により測定した結果を表A－4に示す。

表A-4

	露光部		未露光部	
	水	n-オクタン	水	n-オクタン
実施例A-3	5° 以下	5° 以下	113°	16°
実施例A-4	5° 以下	5° 以下	107°	47°
実施例A-7	5° 以下	5° 以下	105°	40°
実施例A-9	5° 以下	5° 以下	100°	30°
実施例A-11	5° 以下	5° 以下	151°	77°
比較例A-1	84°	5° 以下	105°	11°
比較例A-2	104°	5°	116°	13°
比較例A-3	5° 以下	5° 以下	86°	10°
比較例A-4	10°	10°	105°	26°

実施例A-21

厚さ0.15mmの脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層形成用組成物（関西ペイント製 カンコート90T-25-3094）の20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃において1分間乾燥し、3μmのプライマー層を得た。

次いで、イソプロピルアルコール3g、オルガノシラン（東芝シリコン製TSL8113）4.2g、酸化チタン粉末（石原産業製 ST-01 平均粒径7nm）0.2gを混合した。得られた分散液を60分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピンコーティング法によりプライマー層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で5分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、膜形成を行った。

次いで、高圧水銀灯を70mW/cm²の照度で10分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製 CA-

Z型)により測定した結果を表A-5に示す。

表A-5

	照射前	照射後
水	72°	0°
n-オクタン	6° 以下	5° 以下

また、この水あり平版印刷版原版に175線/インチで2%から98%の網点を有するグラデーションポジマスクを介して上記水銀ランプにより露光し、パターンを形成した。

次いで、得られた印刷版をオフセット印刷機(アルファー技研製 アルファニューエース)に取り付け、印刷インキ(ザ・インクテック製 エイクロス紅)および湿し水(日研化学製 クリーンエッチ液20倍水希釈)を用いて5000枚/時の印刷速度で、コート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

実施例A-22

テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の2.7g、エタノール38.7g、2N塩酸4.5gを混合し、10分間攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により、基材に塗布し、80℃の温度で30分間乾燥し、厚さ0.2μmのナトリウムイオンブロック層を形成した。

テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.62g、チタニアゾル(日産化学製 TA-15)0.96g、エタノール26.89g、純水0.32gを混合し、10分間攪拌した。この分散液をスピンコーティング法により、ナトリウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で30分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、高表面自由エネルギーであり、光触媒がシリカ中に強固に固定された厚さ0.2μmの光触媒含有層を作製し、試料A-1とした。

次に、オリーブ油をシクロヘキサノンに溶解した5重量%の濃度の溶液をスピ
ンコーティング法により試料A-1の光触媒含有層上に、塗布量が 1 g/m^2 と
なるように塗布し、80℃の温度で10分間乾燥し、低表面自由エネルギーの有
機物層を作製し、試料A-2とした。

得られた試料A-1および試料A-2に水銀灯を 230 mW/cm^2 の照度で
5分間紫外線照射を行い、水に対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製
CA-Z型）により測定した。結果を表A-6に示す。試料A-2の有機物層が
光触媒作用により、分解除去され、有機物の塗布前の試料A-1の状態に戻るこ
とがわかり、高臨界表面張力を有する層を形成した試料A-1については、光照
射の前後において、ほとんど濡れ性には変化がなかった。

表A-6

	照射前	照射後
試料A-1	8°	7°
試料A-2	47°	7°

また、試料A-1表面上にポリビニルアルコール（日本合成化学製 ゴーセノ
ールAH-26）2重量%水溶液を厚さ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ でスピナーにより塗布
後、80℃で45分間加熱し膜形成を行った。次いで、水銀灯により 280 mW/cm^2
の照度で8分間紫外線照射を行い、水の接触角を接触角測定器（協和界
面科学製 CA-Z型）により測定したところ、露光前は 62° 、露光後は 5°
以下であった。

実施例A-23

両末端水酸基ポリジメチルシロキサン（重合度700）94.99重量%、メ
チルトリアセドキシシラン5重量%、ジブチル錫ジラウリレート0.01重量
%をアイソパーE（エクソン社製）に溶解した5重量%の濃度の溶液をスピ
ンコーティング法により実施例A-22に記載の試料A-1上に膜厚 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ とな

るように塗布し、100℃の温度で10分間乾燥し膜形成した。

次いで、水銀灯で $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で1分間照射したところ、水の接触角にして130°から5°以下に濡れ性が変化した。

厚さ0.15 mmの脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層形成用組成物（関西ペイント製 カンコート90T-25-3094）の20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃において1分間乾燥し、3 μm のプライマー層を得た。

次いで、このプライマー層の上に、実施例A-22記載の光触媒含有層および濡れ性の変化する物質層を形成し、水なし印刷版原版を得た。

次いで、Nd:YAGレーザー（355 nm ラムダフィジックStar Line）を用い、記録エネルギーは、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ としてパターン形成を行った。得られた印刷版をオフセット印刷機（アルファー技研製 アルファーニューエース）に取り付け、水なし印刷用インキ（ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍）を用いて、5000枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

実施例A-24

縦10 cm、横10 cm、厚さ0.1 cmのソーダライムガラス基材上に、実施例A-22と同様のナトリウムブロック層を形成した。得られた層上に、テトラエトキシチタン（ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）1 g、エタノール9 g、塩酸0.1 gを混合した溶液をスピコートイングによって塗布した。

次いで、150℃で10分間の加熱を行い、厚さ0.1 μm の無定形チタニア層を形成した。無定形チタニア層を400℃で10分間の加熱を行って、アナターゼ型チタニア層に相変化させた。

次いで、チタニア層上に実施例A-23と同様の濡れ性が変化する層を形成し、50 lp/mmの解像度のチャートマスクを介して水銀灯で $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ の

照度で2分間照射した。

次いで、水なし印刷用インキ（ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS黄）を、RIテスター（石川島産業機械製 RI-2型）を用いて、得られた露光済みパターン形成体上に全面塗布した。その結果、未露光部は撥油性によりインキをはじき、露光部のみに選択的に塗布された黄色のパターンが得られた。

実施例A-25

実施例A-1と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を有するガラス基材を作製した。次に、界面活性剤（日本サーファクタント工業製 BL-2）

0.14g、テトラエトキシシランSi(OCH₂H₅)₄ 0.62g、チタニアゾル（日産化学製 TA-15）0.96g、エタノール26.89g、水0.32gを混合し、10分間攪拌した。この分散液をスピコーティング法により、厚さ0.2μmのナトリウムイオンブロック層を有する基材上に塗布した。

次いで、150℃の温度で30分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒および界面活性剤がシリカ中に強固に固定された厚さ

0.2μmの光触媒含有層を作製した。得られた試料に、キセノンランプによって3mW/cm²の照度で紫外線照射を行い、水に対する接触角の経時変化を接触角測定器（協和界面科学製 CA-Z型）により測定した。結果を図8に示す。図8より、照射前63°であった接触角が照射時間とともに減少し、約80分間で6°まで下がることが確認された。

実施例A-26

シリカゾルであるグラスカHPC7002（日本合成ゴム）3g、アルキルアルコキシシランであるHPC402H（日本合成ゴム）1gを混合し、5分間攪拌した。この溶液をスピコーティング法により厚さ0.15mmのアルミニウム製の基材に塗布し、膜厚2μmのプライマー層を形成した。

1 1 2

次いで、プライマー層上に実施例 A-23 記載の光触媒含有層を形成し、印刷版原版を得た。

得られた印刷版原版を水あり平版印刷版原版として、175 線/インチで 2% から 98% の網点を有するグラデーションポジフィルムを介して上記キセノンランプにより露光し、パターンの形成をした。

次いで得られた印刷版をオフセット印刷機（アルファー技研製 アルファーニューエース）に取り付け、オフセット印刷用インキ（ザ・インクテック製 エイクロス紅）および湿し水を用いて、5000 枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

実施例 A-27

石英ガラス製の透明基材上に、実施例 A-4 と同様の組成物をスピンコーティングによって膜厚 0.4 μm の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径 9 mm の円形パターンを有するマスクを介して水銀灯により 70 mW/cm^2 の照度で 90 秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

水溶性紫外線硬化性エステルアクリレート樹脂（荒川工業製 AQ-7）1000 g、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア 184）50 g、水 25 g を混合し、3 分間攪拌した。得られた混合液をマイクロシリンジにて、透明基材上に形成された濡れ性の異なる円形パターンの中心に 30 μl を滴下した。

次いで、水銀灯により 70 mW/cm^2 の照度で 10 秒間照射して、直径 9 mm、焦点距離 45 mm のレンズを作製した。

実施例 A-28

石英ガラス製の透明基材上に、実施例 A-4 と同様の組成物をスピンコーティングによって膜厚 0.4 μm の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径 1

113

mmの円形パターンを有するマスクを介して水銀灯により $70\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

水溶性紫外線硬化性エステルアクリレート樹脂（荒川工業製 AQ-7）

1000 g、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア184）50 g、水125 gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液をスピンコーティングによって、透明基材上に形成された濡れ性の異なる円形パターン上に膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで塗布したところ、円形部分のみに混合液が付着した。次いで、水銀灯により $70\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で3秒間照射して、直径1 mm、焦点距離2.5 mmのレンズを作製した。

実施例A-29

厚さ0.23 mmの脱脂したアルミニウム板をプライマー（関西ペイント製 金属用プライマー塗料 カンコート90T-25-3094）20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、 200°C で1分間乾燥し、 $3\text{ }\mu\text{m}$ のプライマー層を形成した。

次いで、このプライマー層の上に、両末端OH変性ポリジメチルシロキサン（信越化学製 X-22-160AS 官能基当量112）9 g、架橋剤（ポリイソシアネート 日本ポリウレタン製 コロネートL）1 g、ジラウリル酸ブチル錫0.05 g、酸化チタン粉末（石原産業 ST-01 粒径7 nm）1 g、1,4-ジオキサン5 g、イソプロパノール5 gからなる組成物を塗布し、 120°C で2分間乾燥し、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の光触媒含有層を形成し、印刷版原版を得た。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、 $R_a = 2\text{ nm}$ であった。

次いで、 248 nm のエキシマーレーザーを $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の強度で照射し、パターンを形成し、光触媒反応を生起させた。

この照射部に水及びn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定したところ濡れ性の差を確認することができた。その測定結果を表A-7に示す。

実施例A-30

実施例A-29で作製した印刷版をオフセット印刷機（小森スプリント4色機）に取り付け、印刷インキ（大日本インキ化学工業製ドライオカラー藍インキ）を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-31

実施例A-29と同様の方法で、厚さ0.23mmのアルミニウム基板上に、プライマー層を形成し、次いで、このプライマー層の上に、両末端OH変性ポリジメチルシロキサン（信越化学製 X-22-160AS）8g、ポリジメチルシロキサン（信越化学製 KF96）1g、架橋剤（ポリイソシアネート 日本ポリウレタン製 コロネートL）1g、ジラウリン酸ジブチル錫0.05g、酸化チタン粉末（石原産業 ST-01 粒径7nm）1g、トルエン5g、イソプロパノール5gからなる組成物を塗布し、150℃で2分間乾燥し、厚さ1μmの光触媒含有層を形成し、印刷版原版を得た。

得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、Raは2nmであった。

次いで、248nmのエキシマーレーザを200mJ/cm²の強度で照射し、パターンを形成し、光触媒反応を起こした。

光照射部の水及びn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定したところ濡れ性の差を確認することができた。その測定結果を表A-7に示す。

また、実施例A-30と同様に、印刷版をオフセット印刷機（小森スプリント4色機）に取り付け、印刷インキ（大日本インキ化学工業製ドライオカラー藍イ

ンキ)を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-32

シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC7002)3g、アルキルアルコキシシラン(日本合成ゴム製 HPC402H)1gを混合し、5分間攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により面積が 7.5 cm^2 のガラス製の基材に塗布し、膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ のナトリウムイオンブロック層を形成した。

次にイソプロピルアルコール3g、シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC7002)0.76g、アルキルアルコキシシラン(日本合成ゴム製 グラスカHPC402H)0.25g、フルオロアルキルシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.15gを混合した。得られた分散液を20分間、 100°C に保持しながら攪拌した。その後、酸化チタン(石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K 01: 固形分濃度10重量%)を2g添加し、さらに30分間攪拌した。

この分散液を先に作製したナトリウムブロック層を形成した基材上にスピンコーティング法により塗布した。これを 150°C の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシロキサンによって強固に固定化された膜厚 $3\text{ }\mu\text{m}$ の光触媒含有層を形成した。

次いで、光触媒含有層上に、両末端OH変性ポリジメチルシロキサン(信越化学製 X-22-160AS)1g、シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC7002)2g、アルキルアルコキシシラン(日本合成ゴム製 HPC402H)1gを混合し5分間攪拌した分散液を塗布し、これを 150°C の温度で20分間乾燥し、乾燥膜厚が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のパターン形成体を得た。

得られたパターン形成体の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、 $R_a = 2\text{ nm}$ であった。

次いで、365 nmのYAGレーザを 200 mJ/cm^2 の強度で照射し、パターンを形成し、光触媒反応を生起させた。

光照射部の水及びn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定し測定結果を表A-7に示す。

また、実施例A-27と同様に、印刷版原版をオフセット印刷機（小森スプリント4色機）に取り付け、印刷インキ（大日本インキ化学工業製ドライオカラー藍インキ）を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-33

実施例A-29と同様の方法で、厚さ0.23 mmのアルミニウム基板上に、プライマー層を形成し、このプライマー層の上に、エマルジョン型の付加反応型ポリジメチルシロキサン（信越化学製 KM-768 有効成分30%）0.76 g、水1.34 g、酸化チタンゾル（石原産業 STS-01 粒径7 nm）1 g、付加反応型用触媒（PM-6A）0.008 g、付加反応型用触媒（PM-6B）0.012 gを混合して、塗布後160℃で1分間乾燥し、厚さ1 μm の光触媒含有層を得た。

また、マスクを密着させ高圧水銀灯により 70 mW/cm^2 の照度で10分間紫外線照射を行い、光触媒反応をさせた後に、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表A-7に示す。

実施例A-34

厚さ0.23 mmの脱脂したアルミニウム板上にプライマー（関西ペイント製金属用プライマー塗料 カンコート90T-25-3094）20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃で1分間乾燥し、3 μm のプライマー層を形成した。

シリカゾル（日本合成ゴム製 グラスカHPC7002）3 g、アルキルアル

コキシシラン（日本合成ゴム製 HPC402H）1gを混合し、攪拌機により5分間攪拌した。先に形成したプライマー層上にこの溶液をブレードコーターで塗布し、100℃で10分間乾燥を行った。

次にイソプロピルアルコール3g、シリカゾル（日本合成ゴム製 グラスカHPC7002 固形分12%）0.75g、アルキルアルコキシシラン（日本合成ゴム製 HPC402H 固形分50%）0.25g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製 MF-160E : N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液）0.15g、ジメトキシジメチルシラン（東芝シリコン製 TSL8112）0.15gを混合した。この溶液を20分、100℃に保ちながら攪拌した。その後、酸化チタン塗布用液（石原産業製 ST-K01 : 固形分濃度10%）2gを添加し、更に30分間攪拌し、得られた分散液をスピニングコーティングにより塗布した。次いで、150℃で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシロキサンによって強固に固定化された膜厚3μmの層を形成してパターン形成体を得た。形成された層中のジメチルシロキサン単位は40%であった。また、得られたパターン形成体を触針法により測定したところ表面粗さRaは2nmであった。

次いで、このパターン形成体に格子状のマスクを介して高圧水銀灯で70mW/cm²の照度で5分間紫外線照射を行い、水及びn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表A-7に示す。また、パターンを形成したパターン形成体をオフセット印刷機（小森スプリント4色機）に取付けて、水なし印刷インク（大日本インキ化学工業製 ドライオカラー藍インク）を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-35

実施例A-34と同様の方法で作製したパターン形成体に、355nmのYAGレーザーを $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の強度でパターン状に照射して光触媒反応を行った。光照射部の水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表A-7に示す。

また、パターンを形成したパターン形成体をオフセット印刷機（小森スプリント4色機）に取付けて、水なし印刷インク（大日本インキ化学工業製 ドライオカラー藍インク）を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

実施例A-36

光触媒含有層に用いたジメトキシジメチルシラン（東芝シリコン製 TSL 8112）の量を0.03gとして、ジメチルシロキサン単位を10%とした点を除き実施例A-31と同様にしてパターン形成体を作製し、実施例A-31と同様に評価をし、その結果を表A-7に示す。

また、実施例A-31と同様にしてコート紙に印刷を行ったところ地汚れがない良好な印刷物が得られた。

実施例A-37

厚さ0.23mmの脱脂したアルミニウム板上にプライマー（関西ペイント製 金属用プライマー塗料 カンコート90T-25-3094）20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃で1分間乾燥し、3μmのプライマー層を形成した。

シリカゾル（日本合成ゴム製 グラスカHPC7002）3g、アルキルアルコキシシラン（日本合成ゴム製 HPC402H）1gを混合し、攪拌機により5分間攪拌した。先に形成したプライマー層上にこの溶液をブレードコーターで塗布し、100℃で10分間乾燥を行った。

次にイソプロピルアルコール3 g、シリカゾル（日本合成ゴム製 グラスカHPC7002）0.75 g、アルキルアルコキシシラン（日本合成ゴム製 HPC402H）0.25 g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製 MF-160E：N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液）0.15 g、ジメトキシジメチルシラン0.30 gを混合した。この溶液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。その後、酸化チタン塗布用液（石原産業製 ST-K01：固形分濃度10%）2 gを添加し、更に30分間攪拌し、得られた分散液をスピン塗布によって塗布した。

さらに、得られた層上に、イソプロピルアルコール3 g、シリカゾル（日本合成ゴム製 グラスカHPC7002）3 g、アルキルアルコキシシラン（日本合成ゴム製 HPC402H）1 gを混合し、5分間攪拌した。得られた分散液を塗布して0.2 μmの塗布層を形成しパターン形成体を得た。

次いで、得られたパターン形成体に格子状のマスクを介してYAGレーザーで $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で露光を行ってパターンを形成した印刷版を作製した。水及びn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表A-7に示す。

また、パターンを形成したパターン形成体をオフセット印刷機（小森スプリント4色機）に取付けて、水なし印刷インク（大日本インキ化学工業製 ドライオカラー藍インク）を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

比較例A-5

基材をプライマーによって処理しなかった点を除き、実施例A-29と同様に刷版済みの印刷版を作製し、実施例A-30と同様に印刷機に取り付けたところアルミ基材から部分的に光触媒含有層が剥がれ落ち密着性が不十分であった。ま

た、カッターによってクロスカットをしてメンディングテープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ）によって剥離試験を行ったところプライマー層があるものは剥離を起こさないが、プライマー層がないものは剥離を起こした。

比較例A-6

市販のオフセット印刷用原版でサーマルプレート Pearl dry (Press tek 製) を用いて実施例A-29と同様に特性を評価をし、その結果を表A-7に示す。

比較例A-7

市販のオフセット印刷用原版で水なしオフセット版 HG II (東レ製) を用いて実施例A-29と同様に特性を評価をし、その結果を表A-7に示す。

比較例A-8

光触媒含有層に用いたジメトキシジメチルシラン（東芝シリコーン製 TSL 8112）の量を0.2gとして、ジメチルシロキサン単位を50%とした点を除き実施例A-34と同様にしてパターン形成体を作製し、光触媒含有層の表面の膜面を触針法によって測定したところ表面粗さRaは500nmであり、光触媒含有層の表面が乱れ、印刷用の版面を作製することができなかった。

比較例A-9

光触媒含有層に用いたジメトキシジメチルシラン（東芝シリコーン製 TSL 8112）の量を0.01gとして、ジメチルシロキサン単位を5%とした点を除き実施例A-31と同様にしてパターン形成体を作製し、実施例A-31と同様に評価をし、その結果を表A-7に示す。また、触針法によって測定した表面粗さRaは、50nmであった。

また、実施例A-34と同様にしてコート紙に印刷を行ったところ地汚れが生じた。

表A-7

	露光部		未露光部	
	水	n-オクタン	水	n-オクタン
実施例A-29	5° 以下	5° 以下	113°	16°
実施例A-31	5° 以下	5° 以下	113°	16°
実施例A-32	5° 以下	5° 以下	115°	15°
実施例A-33	5° 以下	5° 以下	107°	15°
実施例A-34	5° 以下	5° 以下	113°	16°
実施例A-35	80° 以下	5° 以下	113°	16°
実施例A-36	70° 以下	5° 以下	113°	16°
実施例A-37	60° 以下	5° 以下	115°	15°
比較例A-6	84°	5° 以下	105°	11°
比較例A-7	104°	5° 以下	116°	13°
比較例A-9	80°	5° 以下	115°	20°

第1の本発明Aのパターン形成体は、基材上に光触媒含有層を形成したので、光照射の際の光触媒の作用により、表面の濡れ性を変化させることによって、パターンの形成が可能であるので、現像等の工程を経ずに、パターンの形成が可能であり、印刷版原版、機能性素子をはじめとした多くの用途に使用することができる。

濡れ性変化成分層として光触媒含有層を用いる実施例を説明する。

実施例B-1

光触媒含有層組成物の調製

まず、下記組成の光触媒含有層用の塗布液（光触媒含有層組成物）を調製した。

（光触媒含有層組成物の組成）

- ・光触媒含有組成物（石原産業（株）製ST-K01）… 2重量部

1 2 2

- オルガノアルコキシシラン … 0. 4 重量部
(東芝シリコン (株) 製 T S L 8 1 1 3)
- フルオロアルキルシラン … 0. 3 重量部
(トーケムプロダクツ (株) 製 M F - 1 6 0 E)
- イソプロピルアルコール … 3 重量部

上記の光触媒含有層組成物をスピコーターによりソーダガラス製の透明基板上に塗布し、150℃、10分間の乾燥処理後、加水分解、重縮合反応を進行させて、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された透明な光触媒含有層（厚み0.5μm）を形成した。この光触媒含有層にマスクを介して水銀灯（波長365nm）により70mW/cm²の照度で50秒間パターン照射を行い、照射部位と非照射部位との水に対する接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製C A - Z型）を用いて測定（マイクロシリンジから水滴を滴下して30秒後）した結果、非照射部位における水の接触角は142°であるのに対し、照射部位における水の接触角は10°以下であり、照射部位が高臨界表面張力部位となり、照射部位と非照射部位との濡れ性の相違によるパターン形成が可能なことが確認された。

ブラックマトリックスの形成

次に、上記と同様にして透明基板上に光触媒含有層を形成した。（図17（A）に相当）

この光触媒含有層を、マトリックス状の開口パターン（開口線幅30μm）を設けたブラックマトリックス用のマスクを介して水銀灯（波長365nm）により照射（70mW/cm²の照度で50秒間）して、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して10°以下）とした。（図17（B）に相当）

一方、下記組成の混合物を90℃に加熱して溶解し、12,000r.p.m.で遠心分離を行い、その後、1μmのガラスフィルターでろ過した。得られた水

1 2 3

性着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニウムを1重量%添加して、ブラックマトリックス用の塗布液（ブラックマトリックス組成物）を調製した。

（ブラックマトリックス組成物）

・カーボンブラック（三菱化学（株）製#950） … 4重量部

・ポリビニルアルコール … 0.7重量部

（日本合成化学（株）製ゴーセノールAH-26）

・イオン交換水 … 95.3重量部

次に、上記のブラックマトリックス組成物（ブラックマトリックス組成物）をブレードコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。このように塗布されたブラックマトリックス組成物は、光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、60℃、3分間の乾燥を行い、水銀ランプで露光することにより、ブラックマトリックス組成物を硬化させ、さらに、150℃、30分間の加熱処理を施してブラックマトリックスを形成した。（図17（C）に相当）

着色層の形成

まず、下記の各組成の混合物を3本ロールで練肉分散した後、12,000 r.p.m. で遠心分離を行い、その後、1μmのガラスフィルターでろ過した。得られた水性着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニウムを1重量%添加して、赤色パターン用組成物、緑色パターン用組成物および青色パターン用組成物を調製した。

（赤色パターン用組成物の組成）

・C. I. ピグメントレッド168 … 1重量部

・ポリビニルアルコール5重量%水溶液 … 10重量部

（ポリビニルアルコールの平均重合度1750、ケン化度88モル%）

1 2 4

(緑色パターン用組成物の組成)

- ・ C. I. ピグメントグリーン 36 ... 1 重量部
- ・ ポリビニルアルコール 5 重量%水溶液 ... 10 重量部

(ポリビニルアルコールの平均重合度 1750、ケン化度 88 モル%)

(青色パターン用組成物の組成)

- ・ C. I. ピグメントブルー 60 ... 1 重量部
- ・ ポリビニルアルコール 5 重量%水溶液 ... 10 重量部

(ポリビニルアルコールの平均重合度 1750、ケン化度 88 モル%)

次に、上記のようにブラックマトリックスが形成された光触媒含有層の赤色パターン形成領域に、 $150\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ の着色層形成用の開口パターンを設けたマスクを介して水銀灯(波長 365 nm)により照射($70\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で 50 秒間)して、照射部位を高臨界表面張力(水の接触角に換算して 10° 以下)とした。(図 17 (D) に相当)

次いで、上記の赤色パターン用組成物をブレードコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。このように塗布された赤色パターン用組成物は、光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、 60°C 、3 分間の乾燥を行い、水銀ランプで露光することにより、赤色パターン用組成物を硬化させ、さらに、 150°C 、30 分間の加熱処理を施して赤色パターンを形成した。(図 17 (E) に相当)

同様にして、光触媒含有層の緑色パターン形成領域に光照射を行い、緑色パターン用組成物を塗布して照射部位のみに選択的に付着させた後、硬化処理、加熱処理を施して緑色パターンを形成し、さらに、光触媒含有層の青色パターン形成領域に光照射を行い、青色パターン用組成物を塗布して照射部位のみに選択的に付着させた後、硬化処理、加熱処理を施して青色パターンを形成した。

次いで、保護層として二液混合型熱硬化剤(日本合成ゴム(株)製 SS726

1 2 5

5) をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図13に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。(図17(F)に相当)

実施例B-2

光触媒含有層組成物の調製

まず、下記組成の光触媒含有層組成物を調製した。

(光触媒含有層組成物の組成)

- ・光触媒含有組成物(石原産業(株)製STS-01) … 1重量部
- ・反応性シリコーン … 0.76重量部
(信越化学工業(株)製KM-768)
- ・触媒 … 0.02重量部
(信越化学工業(株)製CAT-PM6A・CAT-PM6B=4:6)
- ・水 … 1.34重量部

上記の光触媒含有層組成物をスピンコーターによりソーダライムガラス製の透明基板上に塗布し、160℃で1分間加熱処理し、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された透明な光触媒含有層(厚み0.5μm)を形成した。この光触媒含有層にマスクを介して水銀灯(波長365nm)により70mW/cm²の照度で100秒間パターン照射を行い、照射部位と非照射部位との水に対する接触角を実施例B-1と同様に測定した結果、非照射部位における水の接触角は115°であるのに対し、照射部位における水の接触角は10°以下であり、照射部位が高臨界表面張力部位となり、照射部位と非照射部位との濡れ性の相違によるパターン形成が可能なが確認された。

ブラックマトリックスの形成

次に、上記と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層のブラックマトリックス形成領域に光照射(水銀灯(波長365nm)により70mW/cm

1 2 6

m^2 の照度で100秒間照射)を行い、ブラックマトリックス組成物を塗布して照射部位のみに選択的に付着させた後、加熱処理を施してブラックマトリックスを形成した。(図17.(A)～(C)に相当)

着色層の形成

次に、各色の顔料としてピグメントレッド168、ピグメントグリーン36、ピグメントブルー60を準備し、下記の組成の各着色パターン用の塗布液を調製した。

(着色パターン用組成物の組成)

- ・顔料 … 3重量部
- ・非イオン界面活性剤 … 0.05重量部
(日光ケミカルズ(株)製NIKKOL BO-10TX)
- ・ポリビニルアルコール … 0.6重量部
(信越化学工業(株)製信越ポバールAT)
- ・水 … 97重量部

次いで、上述のようにブラックマトリックスが形成された光触媒含有層の全面に水銀灯(波長365nm)により照射($70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で100秒間)して、照射部位を高臨界表面張力(水の接触角に換算して 10° 以下)とした。

次に、上記の赤色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各赤色パターン形成領域の中心部にドット径 $120\mu\text{m}$ で滴下した。同様に、緑色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各緑色パターン形成領域の中心部にドット径 $120\mu\text{m}$ で滴下した。さらに、青色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各青色パターン形成領域の中心部にドット径 $120\mu\text{m}$ で滴下した。このように滴下された各色パターン用組成物は、ブラックマトリックスではじかれ、ブラックマトリックスに囲まれた高臨界表面張力部位である各色のパターン形成領域内で均一に拡散して選択

的に付着した。その後、100℃、45分間の加熱処理を施して赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層を形成した。

次に、保護層として二液混合型熱硬化剤（日本合成ゴム（株）製SS7265）をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図13に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。

実施例B-3

光触媒含有層の形成

開口部90μm×300μmで線幅30μmのクロム薄膜パターンからなるブラックマトリックスを有するソーダガラス製の透明基板上に、実施例B-1と同様の光触媒含有層組成物をスピンコーターにより塗布し、150℃、10分間の乾燥処理後、加水分解、重縮合反応を進行させて、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された透明な光触媒含有層（厚み0.5μm）を形成した。

（図18（A）に相当）

着色層の形成

次に、この光触媒含有層を、赤色パターン用のマスクを介して水銀灯（波長365nm）により照射（70mW/cm²の照度で50秒間）して、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して10°以下）とした。（図18（B）に相当）一方、1gのC. I. ピグメントレッド168を、水系エマルジョンシリコーン（信越化学工業（株）製K-768）を水で3倍に希釈した水溶液10gに混合し、得られた混合物を3本ロールで練肉分散した後、12000r. p. m. で遠心分離を行い、その後、1μmのガラスフィルターでろ過した。得られた水性着色樹脂溶液に、硬化触媒としてCatalyst PM-6A : Catalyst PM-6B = 4 : 6（信越化学工業（株）製）を0.1g添加して、赤色パターン用の塗布液（熱硬化性樹脂組成物）を調製した。

次に、上記の赤色パターン用組成物をバーコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。塗布された赤色パターン用組成物は、光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、160℃、30秒間の硬化処理を施して赤色パターンを形成した。（図18（C）に相当）

次に、上記のように赤色パターンが形成された光触媒含有層上を、青色パターン用のマスクを介して水銀灯（波長365nm）により照射（70mW/cm²の照度で50秒間）して、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して10°以下）とした。

一方、1gのC. I. ピグメントブルー60を、水系エマルジョンシリコン（信越化学工業（株）製K-768）を水で3倍に希釈した水溶液10gに混合し、上記の赤色パターン用の塗布液と同様にして、青色パターン用の塗布液（熱硬化性樹脂組成物）を調製した。

次に、上記の青色パターン用組成物をバーコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。塗布された青色パターン用組成物は、赤色パターン形成部および光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、160℃、30秒間の硬化処理を施して青色パターンを形成した。

さらに、上記のように赤色パターンおよび青色パターンが形成された光触媒含有層を、緑色パターン用のマスクを介して水銀灯（波長365nm）により照射（70mW/cm²の照度で50秒間）して、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して10°以下）とした。

一方、1gのリオノールグリーン2Y-301（東洋インキ製造（株）製）を、ポリビニルアルコール（平均重合度1750、ケン化度88モル%）の10重量%水溶液10gに混合し、得られた混合物を3本ロールで練肉分散した後、12,000r.p.m.で遠心分離を行い、その後、1μmのガラスフィルターでろ過した。得られた水性着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニ

ウムを1重量%添加して、緑色パターン用の塗布液（感光性樹脂組成物）を調製した。

次に、上記の緑色パターン用組成物をバーコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。塗布された緑色パターン用組成物は、赤色パターン形成部、青色パターン形成部および光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、60℃、3分間の乾燥を行い、水銀ランプで露光することにより、緑色パターン用組成物を硬化させるとともに、光触媒含有層を高臨界表面張力にした。次いで、150℃、30分間の加熱処理を施して緑色パターンを形成した。

次に、保護層として二液混合型熱硬化剤（日本合成ゴム（株）製SS7265）をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図14に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。

実施例B-4

光触媒含有層の形成

開口部140 μ m×260 μ mで線幅30 μ mのクロム薄膜パターンからなるブラックマトリックスを有するソーダガラス製の透明基板上に、実施例B-1と同様の光触媒含有層組成物をスピンコーターにより塗布し、150℃、10分間の乾燥処理後、加水分解、重縮合反応を進行させて、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された透明な光触媒含有層（厚み0.5 μ m）を形成した。

（図18（A）に相当）

着色層の形成

次に、ブラックマトリックスの線幅（30 μ m）よりも狭い線幅（20 μ m）の遮光パターン（パターンピッチは155 μ m×275 μ m）を有するマスクをブラックマトリックス上に位置合わせした後、このマスクを介して水銀灯（波長

130

365 nm) により光触媒含有層を照射 (70 mW/cm^2 の照度で50秒間) して、照射部位を高臨界表面張力 (水の接触角に換算して 10° 以下) とした。
(図19参照)

上記の各照射部位 (高臨界表面張力部位) は $150 \mu\text{m} \times 270 \mu\text{m}$ の大きさであり、非照射部位はブラックマトリックス上に $20 \mu\text{m}$ の幅で存在する。

次に、各色の顔料としてピグメントレッド168、ピグメントグリーン36、ピグメントブルー60を準備し、下記の組成の各着色パターン用の塗布液を調製した。

(着色パターン用組成物の組成)

- | | | |
|------------------------------|-----|---------|
| ・顔料 | ... | 3重量部 |
| ・非イオン界面活性剤 | ... | 0.05重量部 |
| (日光ケミカルズ(株)製 NIKKOL BO-10TX) | | |
| ・ポリビニルアルコール | ... | 0.6重量部 |
| (信越化学工業(株)製 信越ポバールAT) | | |
| ・水 | ... | 97重量部 |

次に、上記の赤色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各赤色パターン形成領域の中心部にドット径 $120 \mu\text{m}$ で滴下した。同様に、緑色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各緑色パターン形成領域の中心部にドット径 $120 \mu\text{m}$ で滴下した。さらに、青色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各青色パターン形成領域の中心部にドット径 $120 \mu\text{m}$ で滴下した。このように滴下された各着色パターン用組成物は、ブラックマトリックス上の非照射部位ではじかれ、ブラックマトリックスに囲まれた高臨界表面張力部位である各色のパターン形成領域内で均一に拡散して選択的に付着した。その後、 100°C 、45分間の加熱処理を施して赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層を形成した。

131

次に、保護層として二液混合型熱硬化剤（日本合成ゴム（株）製SS7265）をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図14に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。

実施例B-5

光触媒含有層の形成

開口部90 μ m \times 300 μ mで線幅30 μ mのクロム薄膜パターンからなるブラックマトリックスを有するソーダガラス製の透明基板上に、実施例B-1と同様の光触媒含有層組成物をスピンコーターにより塗布し、150℃、10分間の乾燥処理後、加水分解、重縮合反応を進行させて、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された透明な光触媒含有層（厚み0.5 μ m）を形成した。

着色層の形成

まず、各色の顔料としてピグメントレッド168、ピグメントグリーン36、ピグメントブルー60を準備し、下記の各組成の混合物を3本ロールで練肉分散した後、12,000 r. p. m. で遠心分離を行い、その後、1 μ mのガラスフィルターでろ過した。得られた水性着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニウムを1重量%添加して、赤色パターン用の塗布液、緑色パターン用の塗布液および青色パターン用の塗布液（感光性樹脂組成物）を調製した。

（混合物の組成）

- | | | |
|---------------------|-----|-------|
| ・顔料 | ... | 1重量部 |
| ・ポリビニルアルコール10重量%水溶液 | ... | 10重量部 |

（ポリビニルアルコールの平均重合度1750、ケン化度88モル%）

次に、上記のようにブラックマトリックスが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層を赤色パターン用のマスクを介して水銀灯（波長365nm）により照射（70mW/cm²）

1 3 2

の照度で50秒間)して、照射部位を高臨界表面張力(水の接触角に換算して10°以下)とした。(図20(A)に相当)

次に、上記の赤色パターン用組成物をバーコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。塗布された赤色パターン用組成物は、光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、60℃、3分間の乾燥を行い、水銀ランプで露光することにより、赤色パターン用組成物を硬化させ、さらに、150℃、30分間の加熱処理を施して赤色パターンを形成した。(図20(B)に相当)

同様にして、上記のように赤色パターンが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層の緑色パターン形成領域に光照射を行い(図20(C)に相当)、緑色パターン用組成物を塗布して光照射部位のみに選択的に付着させた後、硬化処理、加熱処理を施して緑色パターンを形成した。(図20(D)に相当)

さらに、緑色パターンが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層の青色パターン形成領域に光照射を行い、青色パターン用組成物を塗布して光照射部位のみに選択的に付着させた後、硬化処理、加熱処理を施して青色パターンを形成した。

次いで、保護層として二液混合型熱硬化剤(日本合成ゴム(株)製SS7265)をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図15に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。(図20(E)に相当)

実施例B-6

ブラックマトリックスの形成

まず、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層のブラックマトリックス形成領域に光照射を行い、ブラックマトリックス組成物を

1 3 3

塗布して照射部位に選択的に付着させた後、加熱処理を施してブラックマトリックスを形成した。(図21(A)、(B)に相当)

着色層の形成

まず、各色の顔料としてピグメントレッド168、ピグメントグリーン36、ピグメントブルー60を準備し、下記の各組成の混合物を3本ロールで練肉分散した後、12,000 r. p. m. で遠心分離を行い、その後、1 μ mのガラスフィルターでろ過した。得られた水性着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニウムを1重量%添加して、赤色パターン用の塗布液、緑色パターン用の塗布液および青色パターン用の塗布液(感光性樹脂組成物)を調製した。

(混合物の組成)

- ・顔料 … 1重量部
- ・ポリビニルアルコール10重量%水溶液 … 10重量部

(ポリビニルアルコールの平均重合度1750、ケン化度88モル%)

次に、上記のようにブラックマトリックスが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層を赤色パターン用のマスクを介して水銀灯(波長365nm)により照射(70mW/cm²の照度で50秒間)して、照射部位を高臨界表面張力(水の接触角に換算して10°以下)とした。(図21(C)に相当)

次に、上記の赤色パターン用組成物をバーコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。塗布された赤色パターン用組成物は、光触媒含有層の非照射部ではじかれ、照射部位のみに選択的に付着した。その後、60℃、3分間の乾燥を行い、水銀ランプで露光することにより、赤色パターン用組成物を硬化させ、さらに、150℃、30分間の加熱処理を施して赤色パターンを形成した。(図21(D)に相当)

同様にして、上記のように赤色パターンが形成された光触媒含有層上に、実施

1 3 4

例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層の緑色パターン形成領域に光照射を行い、緑色パターン用組成物を塗布して光照射部位のみに選択的に付着させた後、硬化処理、加熱処理を施して緑色パターンを形成した。さらに、緑色パターンが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層の青色パターン形成領域に光照射を行い、青色パターン用組成物を塗布して光照射部位のみに選択的に付着させた後、硬化処理、加熱処理を施して青色パターンを形成した。

次いで、保護層として二液混合型熱硬化剤（日本合成ゴム（株）製SS7265）をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図16に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。（図21（E）に相当）

実施例B-7

ブラックマトリックスの形成

まず、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層のブラックマトリックス形成領域に光照射を行い、ブラックマトリックス組成物を塗布して照射部位に選択的に付着させた後、加熱処理を施してブラックマトリックスを形成した。

着色層の形成

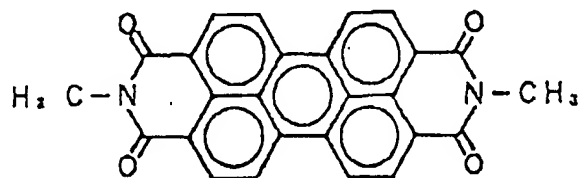
上記のようにブラックマトリックスが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層を、開口部（ $23\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ の長方形の開口部）をもつマスクを介して水銀灯（波長365nm）により照射（ $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で90秒間）して、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して 10° 以下）とした。

次に、真空蒸着法にて、式B-2の構造式で示されるペリレン系顔料を上記の光触媒含有層上に、真空度 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 、蒸着速度10オングストローム

／秒の条件で蒸着し、光触媒含有層上の全面に赤色顔料薄膜を形成した。

次いで、この赤色顔料薄膜表面をアセトンにて洗い流したところ、光触媒含有層の光照射部位と非照射部位における赤色顔料の接着性の違いにより、非照射部位のみ赤色顔料薄膜が剥離し、照射部位には、 $23\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ の長方形の赤色顔料薄膜（膜厚 $0.4\mu\text{m}$ ）からなる赤色パターンが形成された。

式B-2



実施例B-8

ブラックマトリックスの形成

まず、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層のブラックマトリックス形成領域に光照射を行い、ブラックマトリックス組成物を塗布して照射部位に選択的に付着させた後、加熱処理を施してブラックマトリックスを形成した。

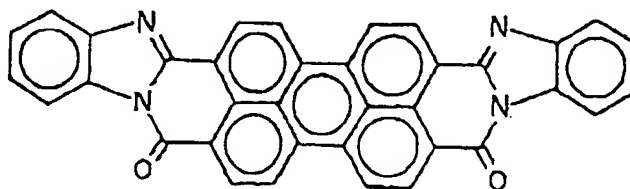
着色層の形成

上記のようにブラックマトリックスが形成された光触媒含有層上に、実施例B-1と同様にして光触媒含有層を形成し、この光触媒含有層を、開口部（ $23\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ の長方形の開口部）をもつマスクを介して水銀灯（波長 365nm ）により照射（ $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で90秒間）して、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して 10° 以下）とした。

次に、真空蒸着法にて、式B-3に示す構造式で示されるペリレン系顔料を上記の光触媒含有層上に、真空度 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 、蒸着速度 $10\text{オングストローム}/\text{秒}$ の条件で蒸着し、光触媒含有層上の全面に青色顔料薄膜を形成した。

次いで、この青色顔料薄膜表面をメタノールにて洗い流したところ、光触媒含有層の光照射部位と非照射部位における青色顔料の接着性の違いにより、非照射部位のみ青色顔料薄膜が剥離し、照射部位には、 $23\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ の長方形の青色顔料薄膜（膜厚 $0.4\mu\text{m}$ ）からなる青色パターンが形成された。

式 B-3



次に、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いた実施例を説明する。

実施例 B-9

有機高分子含有層の形成

ポリカーボネート（三菱瓦斯化学（株）製ユーピロン Z400）を、ジクロロメタンと、1, 1, 2 トリクロロエタンの 3 : 2 混合液にて溶解し、固形分 10 重量%のポリカーボネート溶液とした。

次に、開口部 $140\mu\text{m} \times 260\mu\text{m}$ で線幅 $30\mu\text{m}$ のクロム薄膜パターンからなるブラックマトリックスを有する透明基板上に、上記のポリカーボネート溶液を膜厚 $100\mu\text{m}$ にて塗布し、15 分間レベリングした後、 80°C 、120 分間の乾燥を行い、濡れ性変化成分層としての有機高分子樹脂層を形成した。この有機高分子樹脂層の水に対する接触角を実施例 B-1 と同様に測定した結果、 85° であった。

着色層の形成

次に、ブラックマトリックスの線幅（ $30\mu\text{m}$ ）よりも狭い線幅（ $20\mu\text{m}$ ）の遮光層パターン（パターンピッチは $155\mu\text{m} \times 275\mu\text{m}$ ）を有するフォトマスクを有機高分子樹脂層を介してブラックマトリックス上に位置合わせした後、

137

このフォトマスクを介してエキシマランプ（ヘレウス社製エキシマランプ172：照射波長172nm）にて有機高分子樹脂層を照射（出力90Wで10秒間）して、表面粗化により、照射部位を高臨界表面張力（水の接触角に換算して20°以下）とした。

上記の各照射部（高臨界表面張力部位）は150 μ m×270 μ mの大きさであり、非照射部はブラックマトリックス上に20 μ mの幅で存在する。

次に、各色の顔料としてピグメントレッド168、ピグメントグリーン36、ピグメントブルー60を準備し、実施例B-4と同様の組成にて各着色パターン用の塗布液を調製した。

次に、上記の赤色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各赤色パターン形成領域の中心部にドット径90 μ mで滴下した。同様に、緑色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各緑色パターン形成領域の中心部にドット径90 μ mで滴下した。さらに、青色パターン用組成物をノズルからブラックマトリックスに囲まれた各青色パターン形成領域の中心部にドット径90 μ mで滴下した。このように滴下された各着色パターン用組成物は、ブラックマトリックス上の非照射部位ではじかれ、ブラックマトリックスに囲まれた高臨界表面張力部位である各色のパターン形成領域内で均一に拡散して選択的に付着した。その後、100℃、45分間の加熱処理を施して赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層を形成した。

次に、保護層として二液混合型熱硬化剤（日本合成ゴム（株）製SS7265）をスピンコーターにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、図14に示されるような構成の本発明のカラーフィルタを製造した。

（評価）

実施例B-1～9において作製した各カラーフィルタを光学顕微鏡により観察

したところ、ブラックマトリックスおよび着色層において、変色、混色、白抜け、色むら等の欠陥はみとめられなかった。

以上詳述したように、第2の本発明Bによれば特定の濡れ性部位において、遮光層用組成物や着色層用組成物に対する濡れ性が高く、遮光層用組成物や着色層用組成物を供給することにより、特定の濡れ性部位のみに選択的に確実に付着し、他の領域に接触した塗料ははじかれるので、高い精度で遮光層や着色層を形成でき、高解像度のカラーフィルタが可能となり、また、遮光層や着色層を形成する箇所のみ塗料を付着させるので材料の使用効率が高く、さらに、現像や洗浄の工程、現像廃液の処理工程が不要なので工程も簡単なものとなる。また、特定の濡れ性部位を形成する濡れ性変化成分層を光触媒含有層や有機高分子樹脂層とすることにより、光照射部位が光触媒の作用によって臨界面張力が高くなって高臨界面張力（特定の濡れ性部位）となり、あるいは、高分子鎖の切断による低分子化にともなう表面粗化によって高臨界面張力（特定の濡れ性部位）となり、一方、非照射部位は低臨界面張力を維持したままであり、このような光触媒含有層や有機高分子樹脂層上に遮光層用組成物や着色層用組成物を供給することにより、非照射部位に接触した塗料ははじかれ、濡れ性の高い光照射部位（高臨界面張力部位）のみに選択的に確実に付着する。

実施例C-1

（光触媒含有膜）（水なし用）

イソプロピルアルコール3 g、オルガノシラン（東芝シリコンTSL8113）0.4 g、フルオロアルキルシランMF-160E（トーケムプロダクツ）0.3 g、光触媒無機コーティング剤ST-K01（石原産業）2 gを混合した。この溶液をスピンコーティング法により、石英ガラス透明基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された膜厚0.2 μm

の透明な層を得ることができた。この光触媒含有層上に水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で50秒間、マスクを介してパターン露光した。水に対する接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）CA-Z型）により測定した。結果は、未露光部の水の接触角は 142° 、露光部の水の接触角は、 10° 以下であった。露光部、未露光部で濡れ性が異なるパターンが形成された。

実施例C-2

（マイクロレンズ）（水なし）（コーティング）

石英ガラス透明基材上に、実施例C-1記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径 $50 \mu\text{m}$ の円形パターンが $2 \mu\text{m}$ 間隔で複数個並んだ、ネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-9）1000g、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア1173）50g、蒸留水（純正化学製）125gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液をビードコーティング法（スライドコーティング法）にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上に、膜厚 $12 \mu\text{m}$ にて塗布したところ、露光部分（円形パターン部分）のみに混合液が付着した。これを水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で5秒間露光することにより直径 $50 \mu\text{m}$ 、焦点距離1mmのマイクロレンズアレイを得ることができた。

実施例C-3

（マイクロレンズ）（水なし）（吐出）

石英ガラス透明基材上に、実施例C-1記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径 $200 \mu\text{m}$ の円形パターンが $100 \mu\text{m}$ 間隔で複数個並んだ、ネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された

透明基材を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-11）1000g、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア184）50g、蒸留水（純正化学製）25gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液を液体精密定量吐出装置（EFD社製ディスペンサー1500XL-15）にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上の円形パターン部分の中心に0.0001ml吐出した。このとき吐出液は円形パターン部のみに広がりそれ以外の部分に広がることは無かった。これを水銀ランプにより70mW/cm²の照度で10秒間露光することにより直径200μm、焦点距離500μmのマイクロレンズアレイを得ることができた。

実施例C-4

（光触媒含有膜）（水あり用）

イソプロピルアルコール3g、オルガノシラン（東芝シリコーン製TSL8113）4.2g、酸化チタン粉末（石原産業製ST-01平均粒径7nm）0.2gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この溶液をスピンのコーティング法により、石英ガラス透明基材上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、膜厚0.2μmの膜形成を行った。次いで、高圧水銀灯により70mW/cm²の照度で50秒間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面化学製CA-Z型）により測定した。結果は、照射前は、水72°、n-オクタン5°以下であり、照射後は水0°、n-オクタン5°以下であった。

実施例C-5

（マイクロレンズ）（水あり）（吐出）

石英ガラス透明基材上に、実施例C-4記載の光触媒含有層をスピンのコーティ

ング法にて形成した。これに開口部 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ の正方形パターンが $100\mu\text{m}$ 間隔で複数個並んだポジ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の異なる正方形パターンが施された透明基材を得た。日研化学研究所製クリーンエッチ液10g、蒸留水（純正化学製）190gを混合した溶液（湿し水）を、上記の濡れ性の異なる正方形パターンが施された透明基材上に、スピンコーティング法にて塗布したところ、露光部分（正方形パターン以外の部分）にのみ混合液は塗布された。

UV硬化樹脂（アクリル系樹脂：荒川化学工業製ビームセット267）

1000g、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア184）50gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液を液体精密定量吐出装置（EFD社製ディスペンサー1500XL-15）にて、上記のクリーンエッチ液を塗布した透明基材上の液が塗布されていない正方形パターン部分の中心に 0.0001ml 吐出した。このとき吐出液は正方形パターン部のみに広がり、それ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で10秒間露光することにより $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ の正方形底面を有する、焦点距離 $500\mu\text{m}$ のマイクロレンズアレイを得ることができた。

実施例C-6

（有色マイクロレンズ）（水なし）（吐出）

石英ガラス透明基材上に実施例C-1記載の光触媒含有量をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径 $200\mu\text{m}$ の円形パターンが $100\mu\text{m}$ 間隔で複数個並んだネガ型フォトマスクを介して水銀ランプにより $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-11）

10g、硬化開始剤（チバスペシャルティーケミカル製イルガキュア184）

0.5 g、蒸留水1.25 g、赤色染料（東京化成製ローズベンガル）0.5 gを混合し、3分間攪拌し、赤色用レンズ用組成物を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-11）10 g、硬化開始剤（チバスペシャルティケミカル製イルガキュア184）0.5 g、蒸留水1.25 g、緑色染料（東京化成製ブリリアントグリーン）0.5 gを混合し、3分間攪拌し、緑色用レンズ用組成物を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-11）10 g、硬化開始剤（チバスペシャルティケミカル製イルガキュア184）0.5 g、蒸留水1.25 g、青色染料（東京化成製ヴィクトリアブルー）0.5 gを混合し、3分間攪拌し、青色用レンズ用組成物を得た。

得られたレンズ用組成物を液体精密吐出装置（EED製ディスペンサー1500XL-15）にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上の赤、緑、青に指定した円形パターン部分の中心に0.0001 ml吐出した。この時、吐出液は円形パターン部のみに広がり、それ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で10秒間露光することにより直径 $200 \mu\text{m}$ 、焦点距離 $500 \mu\text{m}$ の有色マイクロレンズアレイを得た。

実施例C-7

（有色マイクロレンズ）（水なし）（コーティング）

石英ガラス透明基材上に実施例C-1記載の光触媒含有量をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径 $200 \mu\text{m}$ の円形パターンが縦方向に $100 \mu\text{m}$ 間隔、横方向に $700 \mu\text{m}$ 間隔で複数個並んだネガ型フォトマスクを介して水銀ランプにより 70 mW/cm^2 の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-9）

1 4 3

1 0 g、硬化開始剤（チバススペシャルティーケミカル製イルガキュア1173）
0. 5 g、蒸留水1. 2 5 g、赤色染料（東京化成製ローズベンガル）0. 5 g
を混合し、3分間攪拌し、赤色用レンズ用組成物を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-9）
1 0 g、硬化開始剤（チバススペシャルティーケミカル製イルガキュア1173）
0. 5 g、蒸留水1. 2 5 g、緑色染料（東京化成製ブリリアントグリーン）
0. 5 gを混合し、3分間攪拌し、緑色用レンズ用組成物を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-9）
1 0 g、硬化開始剤（チバススペシャルティーケミカル製イルガキュア1173）
0. 5 g、蒸留水1. 2 5 g、青色染料（東京化成製ヴィクトリアブルー）
0. 5 gを混合し、3分間攪拌し、青色用レンズ用組成物を得た。

得られた赤色レンズ用組成物をディップコーティング法にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上に12 μm にて塗布したところ、露光部分（円形パターン部分）のみに混合液が付着した。これを水銀ランプにより70 mW/cm^2 の照度で10秒間露光することにより硬化した。

この赤色レンズを形成した基材上に上記と同様にして光触媒含有層を形成し、赤色レンズの縦方向の列から100 μm の間隔をおいて上記と同様の条件で濡れ性の高い円形パターンを形成した。緑色レンズ用組成物を用い、赤色と同様の操作を行なうことで緑色レンズを形成した。

青色レンズ用組成物を用いて同様の操作を行ない、赤と緑のレンズ縦の列の間に100 μm の間隔をおいて青色レンズを形成し、直径200 μm 、焦点距離1 mmの有色マイクロレンズアレイを得た。

実施例C-8

（遮光層）（水なし）（コーティング）

直径100 μm であって、10 μm 間隔に並んだマイクロレンズアレイの支持

体である石英ガラスの裏面に、実施例C-1記載の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径10 μ mであって、100 μ mの間隔で並んだフォトマスクとレンズとの位置合わせを行った後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

次いで、カーボンブラック（三菱化学#950）4g、ポリビニルアルコール（日本合成化学ゴーセノールAH-26）0.7g、イオン交換水95.3gを90℃に加熱し混合溶解し、これを、12000rpmで遠心分離し1 μ mのガラスフィルターでろ過することにより遮光層組成物を調製した。この遮光層組成物を、ブレードコーターにより露光済み光触媒含有膜上に全面塗布すると、未露光部はハジキ、露光部のみに選択的に付着した。次いで、150℃で30分間加熱して、遮光層を形成した。

実施例C-9

（遮光層）（水なし）（吐出）

直径700 μ mであって10 μ m間隔に並んだマイクロレンズアレイの基材である石英ガラスの裏面に、実施例C-1記載の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径10 μ mであって700 μ mの間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

次いで、ディスペンサー（EFD社製）により露光部へ実施例C-8記載の遮光層組成物を吐出することにより、遮光層組成物を露光部にのみ付着させた。次いで、150℃で30分間加熱して、遮光層を形成した。

実施例C-10

（遮光層）（水有り）（コーティング）

直径100 μ mであって10 μ m間隔に並んだマイクロレンズアレイの基材である石英ガラスの裏面に、実施例C-4記載の光触媒含有層を形成した。次いで、遮光部直径10 μ mであって100 μ mの間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

次いで、湿し水（日研化学（株）製クリーンエッチ液20倍水希釈）をブレードコーターにより全面塗布すると露光部のみ選択的に濡れた。

次いで、印刷インキ（ザ・インクテック（株）製エイクロス黒）を用いロールコーターにより30rpmの速度で全面塗布すると未露光部のみ選択的に付着した。これを100℃、3分間加熱することにより湿し水を除去し遮光層を形成した。

実施例C-11

（遮光層）（水有り）（吐出）

直径700μmであって10μm間隔に並んだマイクロレンズアレイの基材である石英ガラスの裏面に、実施例C-4記載の光触媒含有層を形成した。次いで、遮光部の直径10μmであって700μmの間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

次いで、湿し水（日研化学（株）製クリーンエッチ液20倍水希釈）をブレードコーターにより全面塗布すると露光部にのみ選択的に濡れた。

次いで、印刷インキ（ザ・インクテック（株）製エイクロス黒）をノルマルヘキサデカンによって3倍に希釈した溶液をディスペンサー（EFD社製）により未露光部へ吐出することにより、印刷インキを未露光部にのみ付着させた。次いで、100℃で30分間加熱し湿し水を除去し、遮光層を形成した。

実施例C-12

（マイクロレンズ）（吐出）（吐出量による焦点距離の変化：比較例）

石英ガラス透明基材上に実施例C-1記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径9mmの円形パターンをもつマスクを介して水銀ランプにより70mW/cm²の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-7）

1 4 6

1 0 0 0 g、硬化開始剤（チバスペシャルティケミカルズ製イルガキュア1 8 4）5 0 g、蒸留水（純正化学製）2 5 gを混合し、3 分間攪拌した。得られた混合液をマイクロシリンジにて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上の円形パターン部分の中心に1 5～5 5 μ L吐出した。このとき吐出液は円形パターン部のみに広がりそれ以外の部分に広がることは無く、また滴下量が多いほど基材との接触角が大きくなった。これを水銀ランプにより7 0 mW/ cm^2 の照度で1 0 秒間露光することにより、直径9 mm、焦点距離2 7～9 0 m mのレンズを、樹脂混合液の吐出量を制御することにより設計、作成することができた。

一方、比較のために上記樹脂混合液を、光触媒含有層を持たない石英ガラス（濡れ性のパターンを有していない基材）透明基材上に1 5～5 5 μ L吐出した。このとき吐出液は吐出量が多くなるほど濡れ広がり、その形状も安定せず様々な形となった。基材との接触角も吐出量に従って変化することは無かった。これを水銀ランプにより7 0 mW/ cm^2 の照度で1 0 秒間露光したが、得られたレンズ形状物は形状、直径、焦点距離が制御されたものではなかった。上記の例における、樹脂溶液（レンズ用組成物）滴下量と基材との接触角、生成されたレンズ形状物の直径および焦点距離の関係を下表に示す。

濡れ性のパターンが形成された基材

樹脂混合液滴下量 (μ L)	基材との接触角 ($^{\circ}$)	生成レンズ半径 (mm)	生成レンズ焦点距離 (mm)
15.0	12.4	9.0	90.4
20.0	16.3	9.0	52.0
30.0	19.5	9.0	46.3
40.0	22.6	9.0	40.3
50.0	33.4	9.0	31.2
55.0	38.4	9.0	27.8

濡れ性のパターンが形成されていない基材

樹脂混合液滴下量 (μ L)	基材との接触角 ($^{\circ}$)	生成レンズ半径 (mm)	生成レンズ焦点距離 (mm)
15.0	18.9	8.0	70.0
20.0	22.6	7.0	68.3
30.0	18.4	9.0	70.5
40.0	24.1	10.0	66.5
50.0	22.6	11.0	68.0
55.0	22.6	12.0	68.0

第3の本発明Cによって、簡単な工程によりレンズを製造する方法であって、特に、マイクロレンズおよびマイクロレンズアレイの製造にあたり、位置精度および形状の精度が高く、微細レンズの製造ができ、焦点距離の制御も容易なレンズの製造方法を提供できる。また、レンズ遮光層の簡単な形成方法が提供できる。

実施例D-1

イソプロピルアルコール3 g、オルガノシラン（東芝シリコンTSL8113）0.4 g、フルオロアルキルシランであるMF-160E（トーケムプロダクト）0.15 g、光触媒酸化チタンコーティング剤ST-K01（石原産業）2 gを混合した。この分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌し光触媒含有層組成物とした。この組成物をスピンコーティング法により、厚さ0.15 mmのポリエステルフィルム上に塗布した。これを130℃の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された光触媒含有層を得た。

次いで、この光触媒層上に175線/インチで2%から98%の網点を有するグラデーションネガマスクを介して水銀ランプ（日本電池製 HI-40N）により、 70 mW/cm^2 （365 nm）の照度で50秒間露光した。

露光後の照射部の水の接触角は、5°以下であり、未照射部における水の接触角は、107°であった。

次いで、この露光済み光触媒含有層上に、以下のシリコンゴム組成物をロールコーターにより400 m/分の速度で塗布した。

(1) 両末端シラノールポリジメチルシロキサン	86 g
-------------------------	------

(数平均分子量100,000)

(2) エチルトリアセトキシシラン	13.9 g
-------------------	--------

(3) ジブチル錫ジアセテート	0.1 g
-----------------	-------

(4) トルエン	300 g
----------	-------

その結果、受光部すなわち濡れ性の変化した部位上のみに、シリコンゴム組成物を塗布することができた。これを120℃、2分間乾燥し、膜厚1.5 μmのパターンが形成されたシリコンゴム層を得た。次いで同条件で、水銀ランプにより、全面露光し、シリコンゴム層が形成されていない領域の濡れ性を変化さ

せた。次いで、この刷版をオフセット印刷機（アルファー技研製 アルファーニューエース）に取り付け、印刷インキ（ザ・インクテック製インクテックウォーターレスS藍）を用いて5000枚／時の印刷速度で、コート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

実施例D-2

実施例D-1記載の光触媒含有層を厚さ0.15mmアルミ基板上に同様に形成した。次いで、この光触媒含有層上に175線／インチで2%から98%の網点を有するグラデーションネガマスクを介して水銀ランプにより同様に露光した。次いで、この露光済み光触媒含有層上に、以下のO/Wエマルジョン型シリコン組成物をロールコーターにより450m／分の速度で塗布した。

- | | |
|-----------------------|--------|
| (1) 両末端水酸基ポリジメチルシロキサン | 95 g |
| (数平均分子量100,000) | |
| (2) メチルトリアセトキシシラン | 5 g |
| (3) ジブチル錫ジラウレート | 0.01 g |
| (4) ドデシルベンゼンスルホン酸 | 5 g |

その結果、受光部すなわち濡れ性の変化した部位上のみに、組成物が塗布された。これを120℃、10分間乾燥し、膜厚1.5μmのパターン形成されたシリコンゴム層を得た。次いで同条件で、水銀ランプにより全面露光し、シリコンゴム層が形成されていない領域の濡れ性を変化させた。

次いで、この刷版をオフセット印刷機（アルファー技研製 アルファーニューエース）に取り付け、印刷インキ（ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍）を用いて5000枚／時の印刷速度で、コート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

実施例D-3

実施例D-1記載の光触媒含有層を厚さ0.15mmのポリエステルフィルム

上に同様に形成した。次いで、この光触媒層上に175線/インチで2%から98%の網点を有するグラデーションネガマスクを介して水銀ランプにより同様に露光した。次いで、この露光済み光触媒含有層上に、以下のシリコンゴム組成物をロールコーターにより400m/分の速度で塗布した。

- | | |
|--|---------|
| (1) 両末端ビニル基を有するポリジメチルシロキサン | 100 g |
| (2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{30}(\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | 312.8 g |
| (3) 塩化白金酸/メチルビニルサイクリック錯体 | 0.1 g |
| (4) トルエン | 200 g |

その結果、受光部すなわち濡れ性の変化した部位上のみに、シリコンゴム組成物が塗布された。これを120℃、5分間乾燥し、膜厚1.5μmのパターニングされたシリコンゴム層を得た。次いで同条件で、水銀ランプにより全面露光し、シリコンゴム層が形成されていない領域の濡れ性を変化させた。

この刷版をオフセット印刷機（アルファータ研製 アルファータニューエース）に取り付け、印刷インキ（ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS黄）を用いて5000枚/時の印刷速度で、コート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

実施例D-4

実施例D-1記載の光触媒含有層を厚さ0.15mmアルミニウム基板上に同様に形成した。次いで、この光触媒層上に175線/インチで2%から98%の網点を有するグラデーションネガマスクを介して水銀ランプにより同様に露光した。

次いで、この露光済み光触媒含有層上に、以下の組成物をロールコーターにより520m/分の速度で塗布した。

- | | |
|----------------------------|-------|
| (1) KAYARAD D-310（日本火薬製） | 18 g |
| (2) グロキュア1173（CIBA-GEIGY製） | 0.9 g |

(3) キシレン

20 g

その結果、受光部すなわち濡れ性の変化した部位上のみに、組成物が塗布された。これを水銀ランプで 70 mW/cm^2 の照度で 50 秒間紫外線照射し、組成物を硬化させるとともに、組成物で濡れなかった部分の濡れ性も変化させ、水の接触角で、 10° 以下の高臨界表面張力化した表面を形成した刷版を得た。

得られた刷版をオフセット印刷機（アルファー技研製 アルファーニューエース）に取り付け、印刷インキ（ザ・インクテック製 エイクロス紅）、および湿し水（日研化学製クリーンエッチ液 20 倍水希釈）を用いて 5000 枚／時の印刷速度で、コート紙に印刷を行ったところ 2 万枚の良好な印刷物が得られた。

第 4 の本発明 D の平版印刷版は、基材上に光触媒含有組成物層を形成し、光照射の際の光触媒の作用により、表面の濡れ性を変化させたのちに、樹脂層を塗布し、次いで全面露光することによって樹脂層以外の部分に高臨界表面張力化された部位を形成したので、耐刷性の大きな乾式または湿式の平版印刷版を作製することができた。

請 求 の 範 囲

1. 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有することを特徴とするパターン形成体。

2. 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有することを特徴とするパターン形成体。

3. 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を有することを特徴とするパターン形成体。

4. 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有することを特徴とするパターン形成体。

5. 光触媒含有層がシロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成体。

6. 光触媒含有層がシリコンを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成体。

7. シリコンのケイ素原子にフルオロアルキル基が結合していることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成体。

8. シリコンがオルガノアルコキシシランを含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項6～7のいずれか1項に記載のパターン形成体。

9. シリコンが反応性シリコン化合物を含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項6～7のいずれか1項に記載のパターン形成体。

10. パターン形成体が印刷版原版であることを特徴とする請求項1～9の

いずれか 1 項に記載のパターン形成体。

1 1. 光学的にパターンを形成する方法であって、基材上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を形成したパターン形成体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を形成したパターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によって表面の濡れ性を変化させることを特徴とするパターン形成方法。

1 2. 光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射により行うことを特徴とする請求項 1 1 に記載のパターン形成方法。

1 3. 光触媒含有層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光によって行うことを特徴とする請求項 1 1 に記載のパターン形成方法。

1 4. 光触媒含有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱しながら行うことを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

1 5. 基材上に請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体を有し、請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置されたことを特徴とする素子。

1 6. パターン形成体上に請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機能性層を、他の基材上に転写することによって形成したものであることを特徴とする素子。

154

17. 基材上に請求項1～9のいずれか1項に記載のパターン形成体を有し、請求項11～14のいずれか1項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を形成することを特徴とする素子作製方法。

18. パターン形成体上に、請求項11～14のいずれか1項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を、他の基材上に転写することによって基材上に機能性層を形成したことを特徴とする素子作製方法。

19. パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化した部位上のみパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項17に記載の素子作製方法。

20. パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項17に記載の素子作製方法。

21. パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化した部位上のみパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項18に記載の素子作製方法。

22. パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項18に記載の素子作製方法。

23. パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物の塗布によることを特徴とする請求項19～22に記載の素子作製方法。

24. パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物のノズルからの吐出によることを特徴とする請求項19～22に記載の素子作製方法。

25. パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物塗布フィル

ムからの熱または圧力による転写によることを特徴とする請求項19～22に記載の素子作製方法。

26. パターン形成体への機能性層の形成が、真空を利用した成膜によることを特徴とする請求項19～22に記載の素子作製方法。

27. パターン形成体への機能性層の形成が、無電解めっきを利用した成膜によることを特徴とする請求項19～22に記載の素子作製方法。

28. 透明基板と、該透明基板上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層と、各着色層の境界部に位置する遮光層とを有し、前記着色層と前記遮光層の少なくとも1層が、濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位を介して前記透明基板上に形成されたものであることを特徴とするカラーフィルタ。

29. 透明基板と、該透明基板上に設けられた濡れ性変化成分層と、該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層および各着色層の境界部に位置する遮光層とを有することを特徴とするカラーフィルタ。

30. 所定のパターンで遮光層を備えた透明基板と、該遮光層を覆うように前記透明基板上に設けられた濡れ性変化成分層と、該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層とを備え、各着色層の境界部に前記遮光層が位置することを特徴とするカラーフィルタ。

31. 所定のパターンで遮光層を備えた透明基板と、該遮光層を覆うように前記透明基板上に、濡れ性変化成分層と該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された着色層との積層体を所望の色数分積層して備え、各着色層の境界部に前記遮光層が位置することを特徴とするカラーフィルタ。

32. 透明基板と、該透明基板上に設けられた濡れ性変化成分層と、該濡れ性変化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された遮光層と、該遮光層を覆うように前記濡れ性変化成分層上に、濡れ性変化成分層と該濡れ性変

化成分層の特定の濡れ性部位上に所定のパターンで形成された着色層との積層体を所望の色数分積層して備え、各着色層の境界部に前記遮光層が位置することを特徴とするカラーフィルタ。

33. 特定の濡れ性部位は、高臨界表面張力部位であることを特徴とする請求項28～32のいずれか1項に記載のカラーフィルタ。

34. 前記濡れ性変化成分層は、少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層であることを特徴とする請求項28～33のいずれか1項に記載のカラーフィルタ。

35. 前記バインダーは、クロロまたはアルコキシシランを含む組成物から得られるオルガノポリシロキサンを含有することを特徴とする請求項33または34に記載のカラーフィルタ。

36. 前記バインダーは、反応性シリコンを含む組成物から得られるオルガノポリシロキサンを含有することを特徴とする請求項33または34に記載のカラーフィルタ。

37. 前記濡れ性変化成分層は、有機高分子樹脂層であることを特徴とする請求項28～33のいずれか1項に記載のカラーフィルタ。

38. 透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に遮光層用塗料を付着させて遮光層を形成する第1の工程、

透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に着色層用塗料を付着させて着色層を形成する第2の工程、とを有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

39. 前記第1の工程において、透明基板上に少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成し、前記第2の工程において、前記光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を

光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成することを特徴とする請求項 38 に記載のカラーフィルタの製造方法。

40. 所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成する第1の工程、

前記濡れ性部位上に着色層用塗料を付着させて着色層を形成する第2の工程、とを有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

41. 前記第1の工程において、所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に遮光層を覆うように少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成することを特徴とする請求項 40 に記載のカラーフィルタの製造方法。

42. 所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に着色層用塗料を付着させて着色層を形成する操作を、必要色数分繰り返して複数色からなる着色層を形成することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

43. 所定のパターンで遮光層を備えた透明基板上に遮光層を覆うように少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成することを特徴とする請求項 42 に記載のカラーフィルタの製造方法。

44. 透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に遮光層用塗料を付着させて遮光層を形成する第1の工程、

透明基板上に所定のパターンで特定の濡れ性部位を形成し、該濡れ性部位上に着色層用塗料を付着させて着色層を形成する操作を、必要色数分繰り返して複数色からなる着色層を形成する第2の工程、とを有することを特徴とするカラーフ

ィルタの製造方法。

45. 前記第1の工程において、透明基板上に少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成し、前記第2の工程において、遮光層を覆うように少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により高臨界表面張力とすることにより特定の濡れ性部位を形成することを特徴とする請求項44に記載のカラーフィルタの製造方法。

46. 前記光触媒含有層に対する光照射は、マスクを介したパターン露光、および、光描画照射のいずれかによることを特徴とする請求項39、41、43及び45のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法。

47. 遮光層用塗料および／または着色層用塗料の付着は、塗布方式、ノズル吐出方式および真空薄膜形成方式のいずれかで行うことを特徴とする請求項38～46のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法。

48. 前記真空薄膜形成方式であって、薄膜形成後に、特定の濡れ性部位以外の部位に付着した遮光層用塗料または着色層用塗料からなる薄膜を除去する工程を有することを特徴とする請求項47に記載のカラーフィルタの製造方法。

49. 基材の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、
前記基材表面の特定の濡れ性を有する部位にレンズを形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、

前記レンズを形成するための材料を含む液体を硬化させてレンズを形成する工程、

とを含むことを特徴とする、レンズの製造方法。

50. 前記基材が透明である、請求項49に記載のレンズの製造方法。

51. 前記レンズがマイクロレンズである、請求項49に記載のレンズの製

造方法。

52. 前記マイクロレンズが規則的に配置されることによりマイクロレンズアレイとなっている、請求項51に記載のレンズの製造方法。

53. 前記レンズが単色または複数色に着色されている、請求項49に記載のレンズの製造方法。

54. 前記マイクロレンズが規則的に配置されており、特定の色に着色されたレンズを複数色配置することにより有色マイクロレンズアレイとする、請求項52に記載のレンズの製造方法。

55. 前記基材が、その表面に光触媒とバインダーを含有する光触媒含有層が形成されてなるものであり、前記光触媒含有層に光を照射することによって、光触媒作用により前記基材の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する、請求項49に記載のレンズの製造方法。

56. 前記光触媒含有層が、少なくとも光触媒としての光半導体物質と、バインダー成分とを含むものである、請求項55に記載のレンズの製造方法。

57. 前記基材の光照射により濡れ性が変化した部位上に、前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる、請求項55に記載のレンズの製造方法。

58. 前記基材の光照射を受けずに濡れ性が変化していない部位上に、前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる、請求項55に記載のレンズの製造方法。

59. 前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体をコーティングによって付着させる、請求項49に記載のレンズの製造方法。

60. 前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体をノズル吐出によって付着させる、請求項49に記載のレンズの製造方法。

61. 前記基材に前記着色されたレンズを形成するための材料を含む液体を、

必要色数分だけ各色それぞれのノズルからノズル吐出によって付着させることにより有色マイクロレンズアレイを得る、請求項49に記載のレンズの製造方法。

62. 1つの基材に対して、レンズの色毎に請求項49に記載の方法を繰り返すことにより、複数色の有色マイクロレンズアレイを得る、請求項49に記載のレンズの製造方法。

63. 前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる量を変化させることによって、レンズの焦点距離を調節する、請求項49に記載のレンズの製造方法。

64. 請求項50に記載のレンズの製造方法において、さらに、
前記透明基材のレンズを形成しない側である裏面に、レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するための濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、

前記基材の前記遮光層パターンの特定の濡れ性を有する部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、

前記遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させて遮光層を形成する工程、

とを含むことを特徴とする、遮光層を有するレンズの製造方法。

65. 前記基材に前記遮光層を形成するための材料を含む液体をコーティングによって付着させる、請求項64に記載の遮光層を有するレンズの製造方法。

66. 前記基材に前記遮光層を形成するための材料を含む液体をノズル吐出によって付着させる、請求項64に記載の遮光層を有するレンズの製造方法。

67. 透明基材と、光照射されることによって、光触媒の作用により、濡れ性が変化する光触媒含有層を有し、光触媒含有層の濡れ性が変化した部位上に、または濡れ性の変化していない部位上にレンズが形成されていることを特徴とする、レンズ。

68. 前記透明基材の、レンズが形成されていない側である裏面に、光照射されることによって、光触媒の作用により、濡れ性が変化する光触媒含有層を有し、光触媒含有層の濡れ性が変化した部位上に、または濡れ性の変化していない部位上にレンズパターンに対応した遮光層パターンが形成されている、請求項67に記載のレンズ。

69. 請求項67または68に記載のレンズがマイクロレンズであって、前記マイクロレンズがアレイ状に配置されてなる、マイクロレンズアレイ。

70. 請求項67または68に記載のレンズが複数色からなる有色マイクロレンズであって、前記有色マイクロレンズがアレイ状に配置されてなる、有色マイクロレンズアレイ。

71. 請求項69または70に記載のマイクロレンズアレイまたは有色マイクロレンズアレイを用いてなる撮像装置。

72. 請求項69または70に記載のマイクロレンズアレイまたは有色マイクロレンズアレイを用いてなるディスプレイ。

73. 平版印刷版であって、基材上にパターンの露光により濡れ性の変化する層、およびパターンの露光により濡れ性の変化した部位上に形成した樹脂層、および全面露光によって親水、あるいは親油化された部位からなることを特徴とする平版印刷版。

74. 露光により濡れ性の変化する層が光触媒および光触媒の作用により濡れ性が変化する物質からなることを特徴とする請求項73に記載の平版印刷版。

75. 濡れ性が変化する物質が、シリコン樹脂からなることを特徴とする請求項73または74のいずれか1項に記載の平版印刷版。

76. 樹脂層が撥インキ性であることを特徴とする請求項73～75のいずれか1項に記載の乾式平版印刷版。

77. 撥インキ性樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項73

～76に記載の乾式平版印刷版。

78. 撥インキ性樹脂がSiOH基と加水分解性架橋剤との縮合反応により架橋されたシリコン樹脂層であることを特徴とする請求項73～77のいずれか1項に記載の乾式平版印刷版。

79. 撥インキ性樹脂がSiH基とビニル基との付加反応により架橋されたシリコン樹脂層であることを特徴とする請求項73～77のいずれか1項に記載の乾式平版印刷版。

80. 樹脂層が親インキ性かつ撥水性であることを特徴とする請求項73～75のいずれか1項に記載の湿式平版印刷版。

81. 平版印刷版の作製方法であって、基材上にパターンの露光により光触媒の作用により濡れ性の変化する層を積層後、パターン露光し、次いで樹脂組成物を塗布し、濡れ性の変化した部位上に選択的に樹脂層を形成した後に露光して、樹脂層が形成されていない部位の濡れ性を変化させることを特徴とする平版印刷版の作製方法。

1 / 28

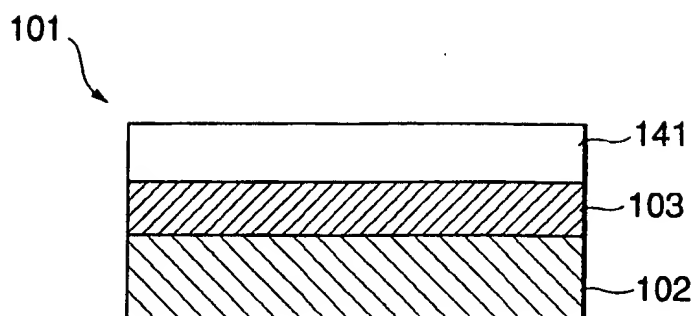


FIG. 1A

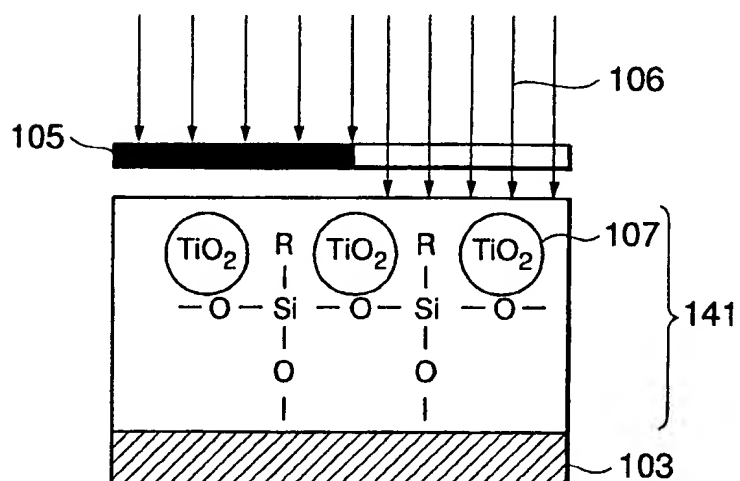


FIG. 1B

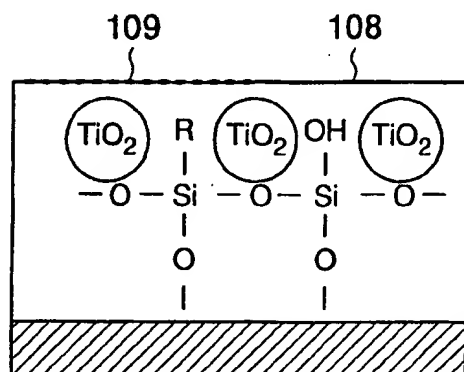


FIG. 1C

2/28

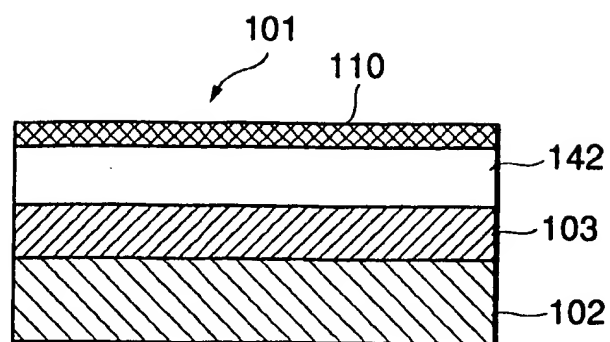


FIG. 2A

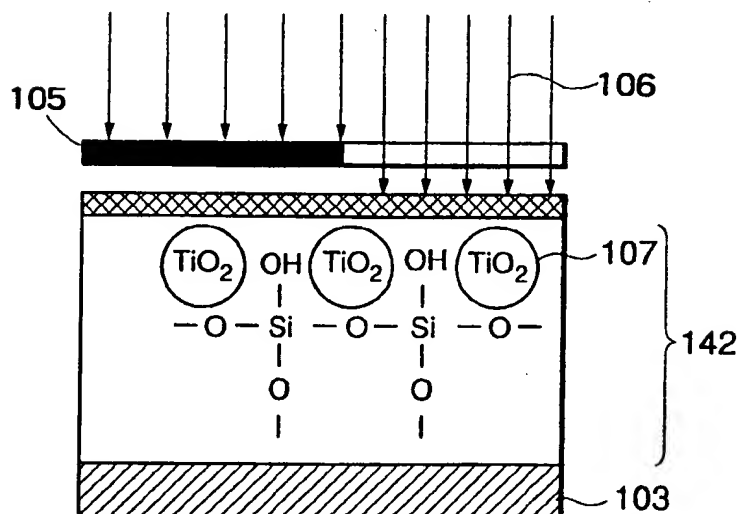


FIG. 2B

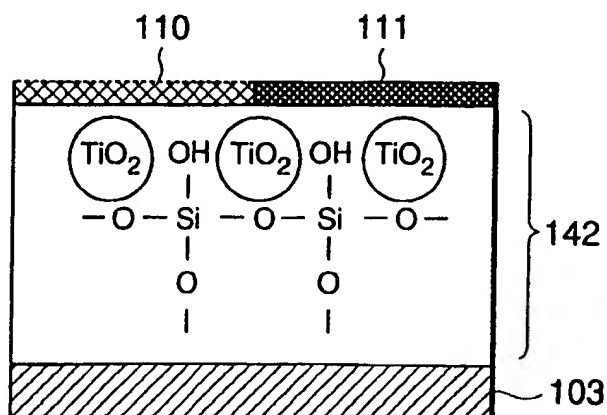


FIG. 2C

3/28

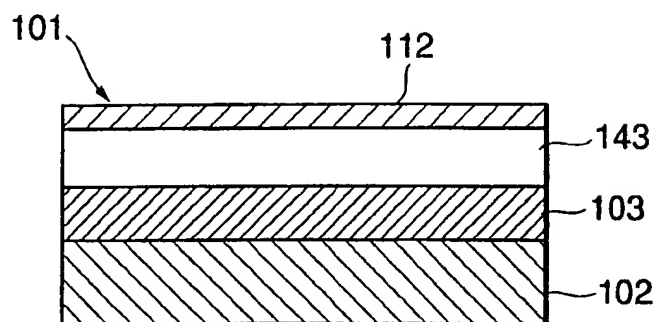


FIG.3A

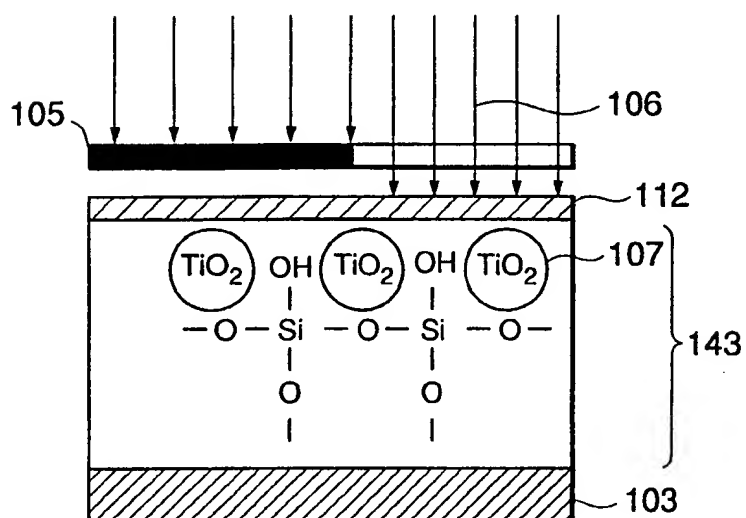


FIG.3B

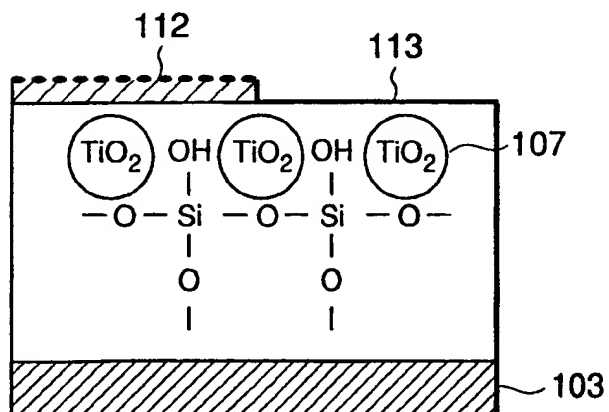


FIG.3C

4 / 28

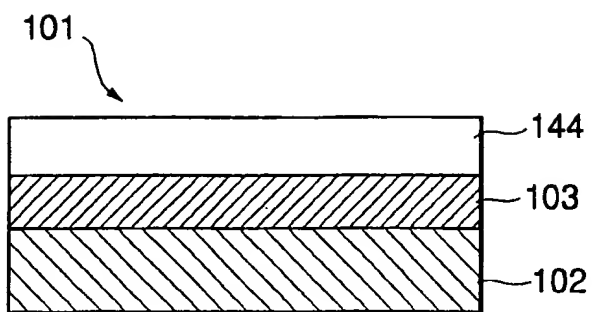


FIG. 4A

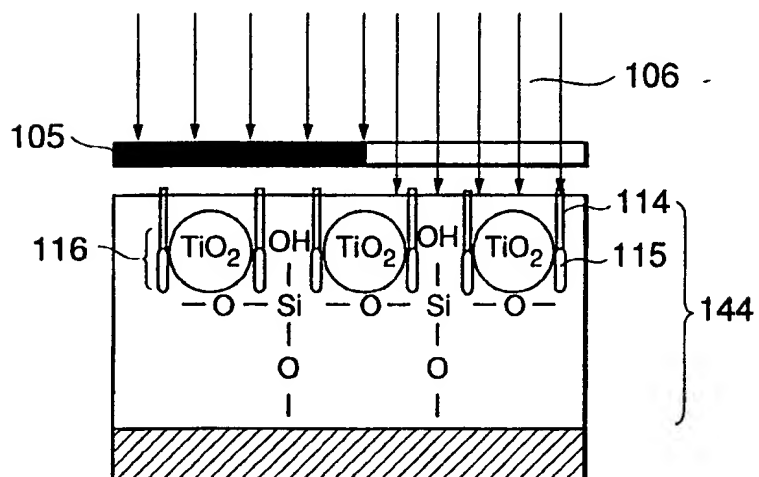


FIG. 4B

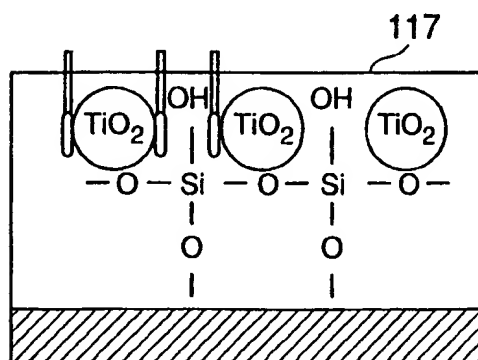


FIG. 4C

5/28

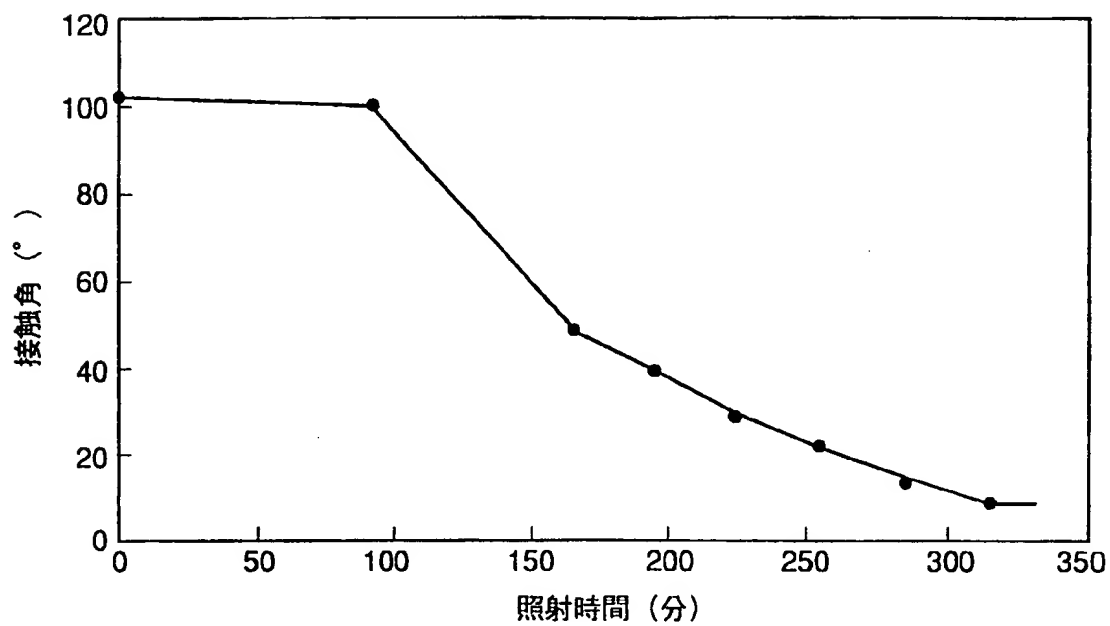


FIG.5

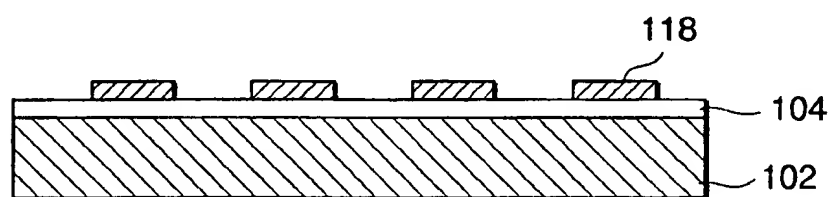


FIG.6

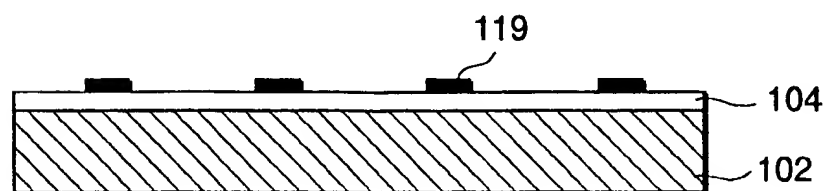


FIG.7

6/28

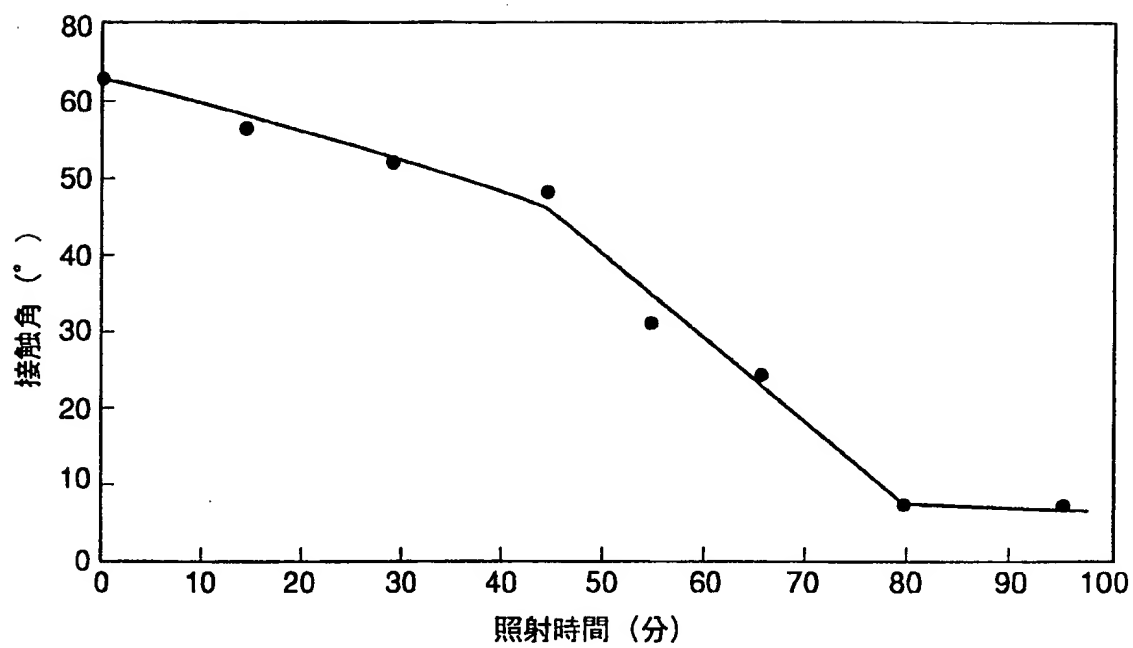


FIG.8

7/28

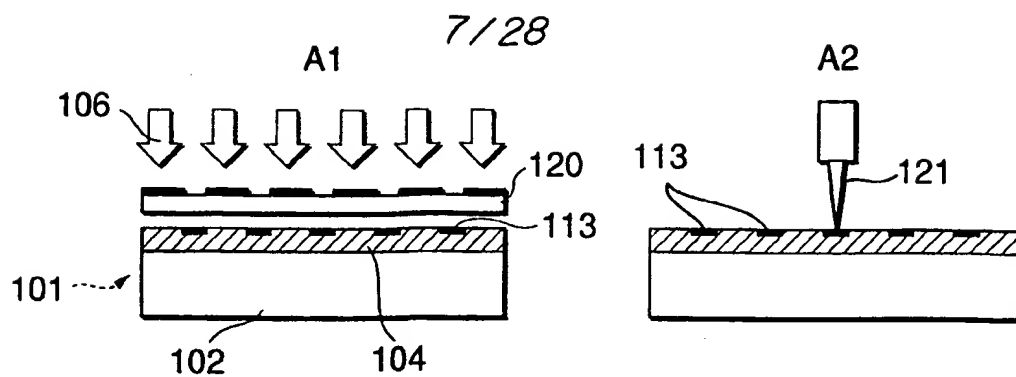


FIG.9A

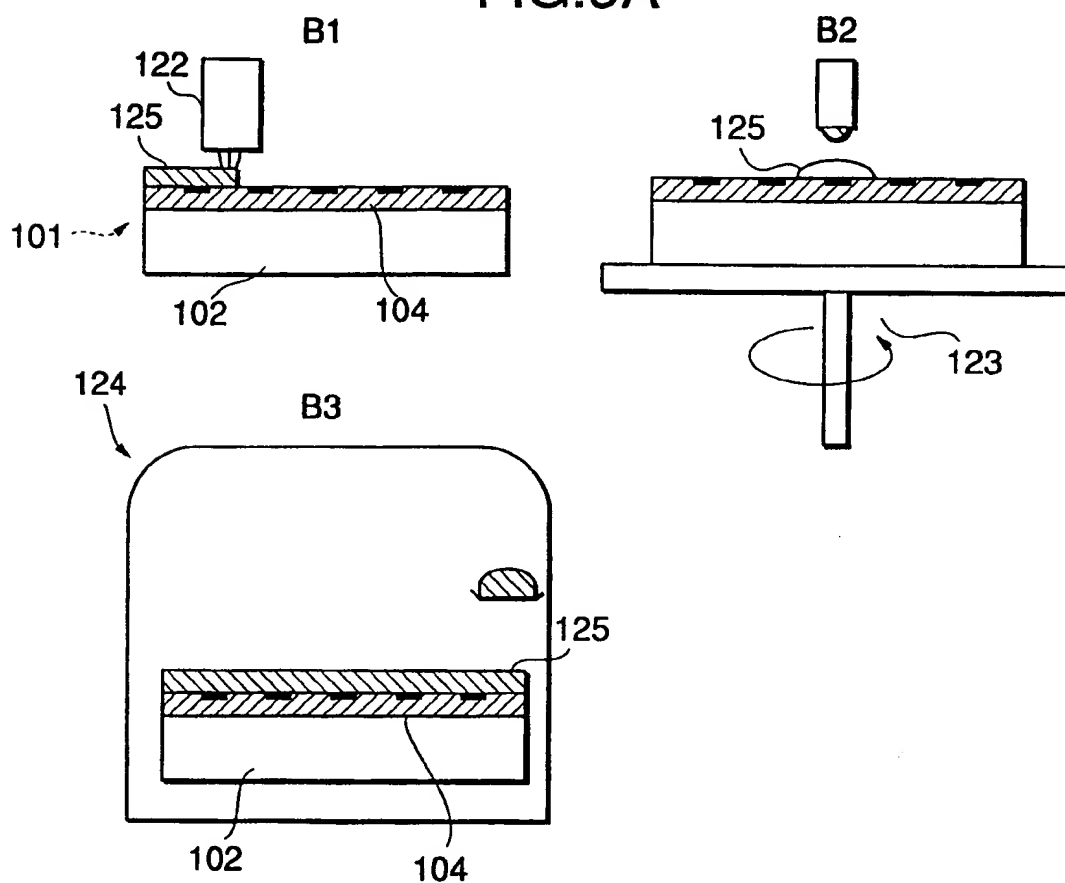


FIG.9B

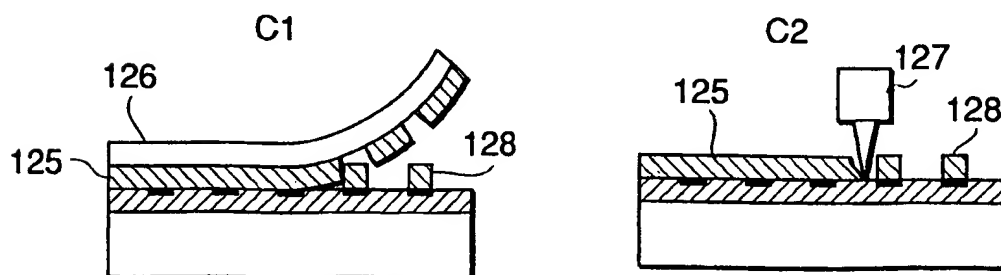


FIG. 9C

8/28

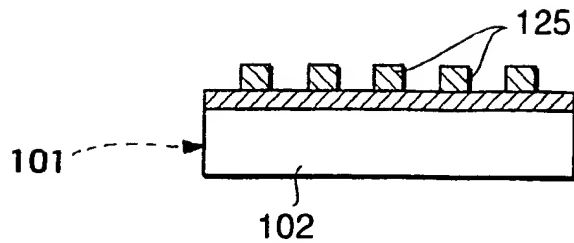


FIG. 10A

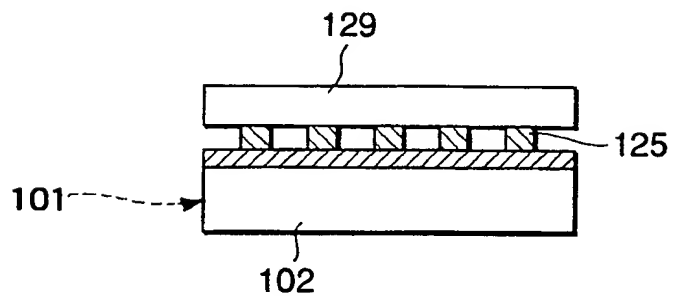


FIG. 10B

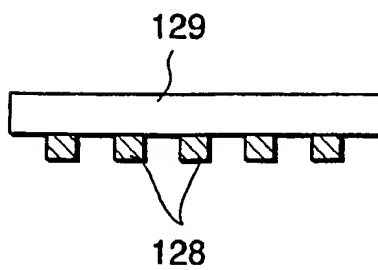


FIG. 10C

9/28

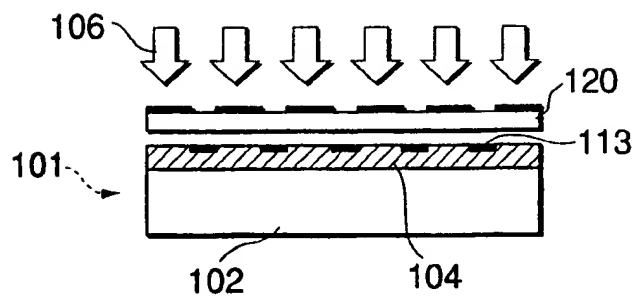


FIG. 11A

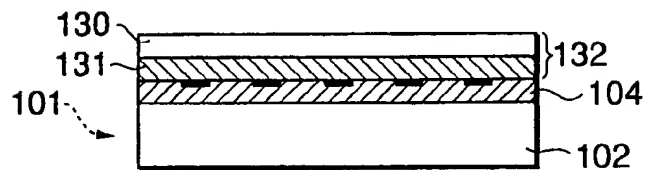


FIG. 11B

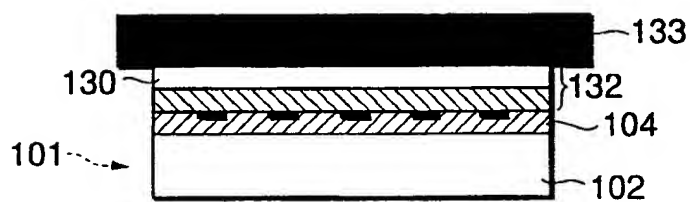


FIG. 11C

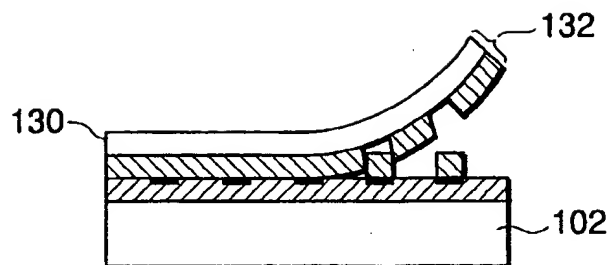


FIG. 11D

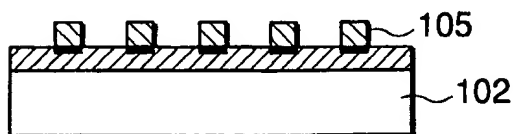


FIG. 11E

10/28

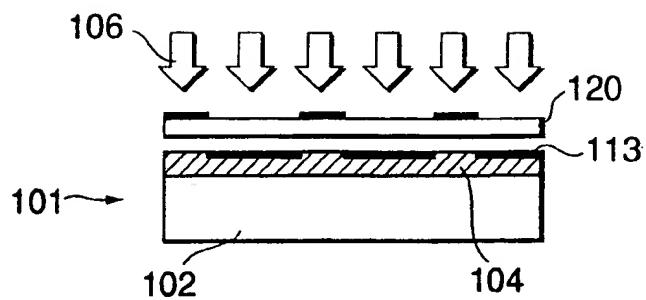


FIG. 12A

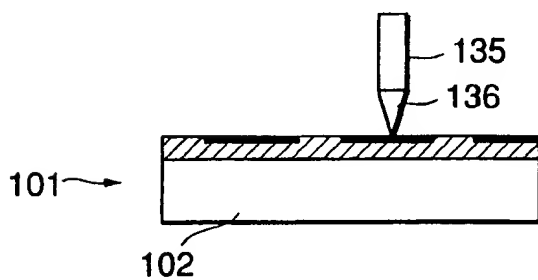


FIG. 12B

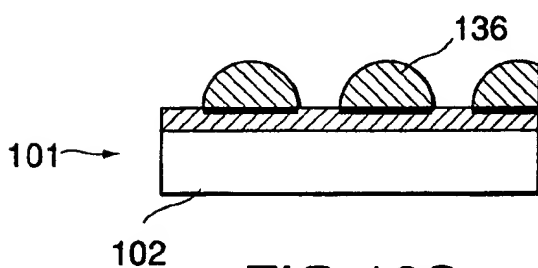


FIG. 12C

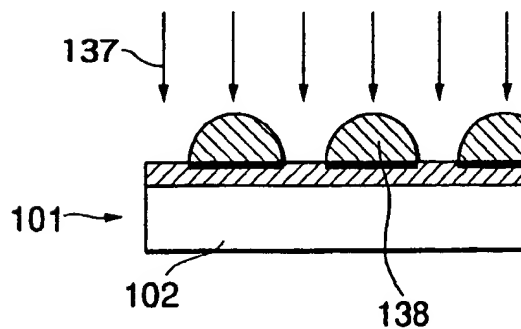


FIG. 12D

11/28

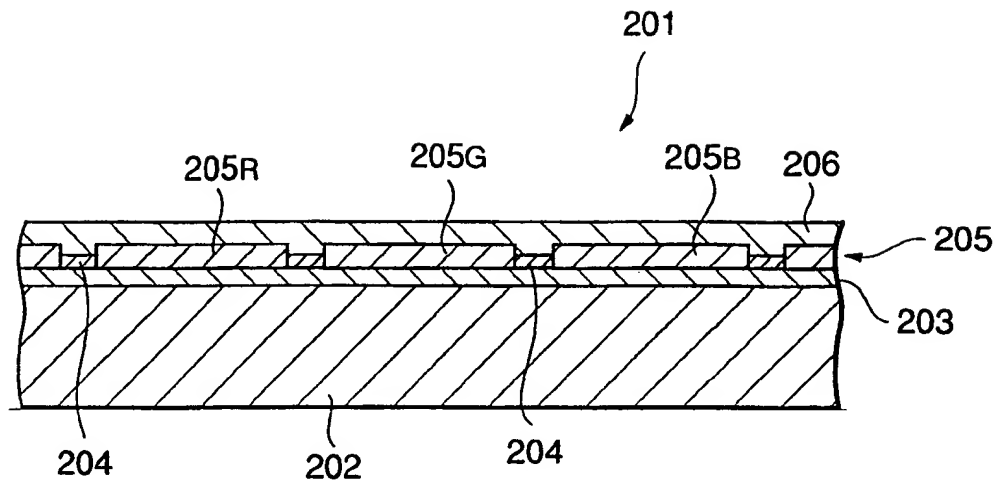


FIG.13

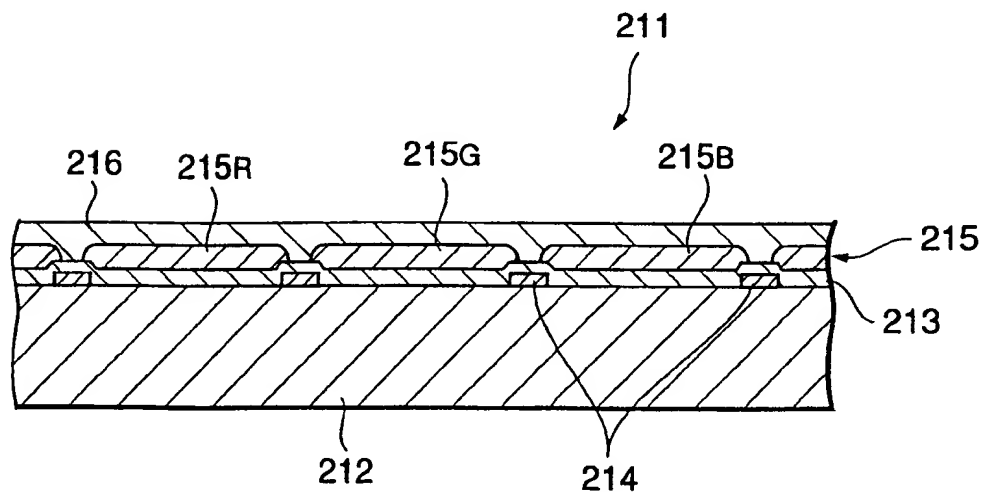


FIG.14

12/28

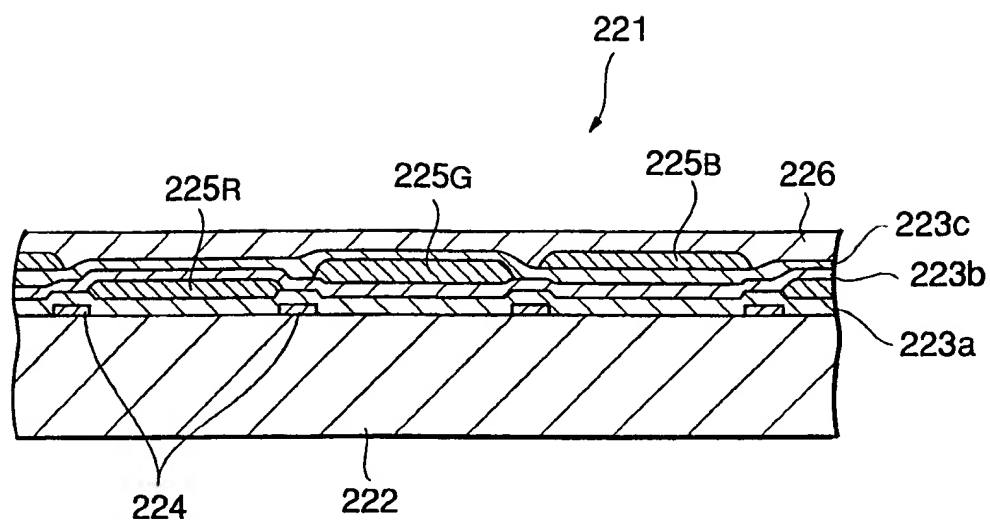


FIG.15

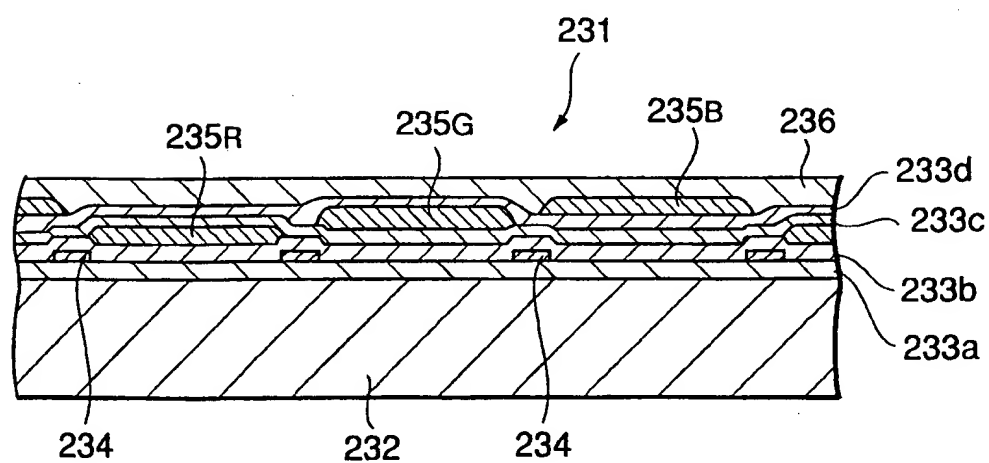


FIG.16

13/28

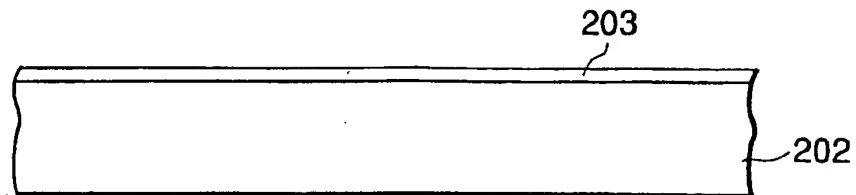


FIG. 17A

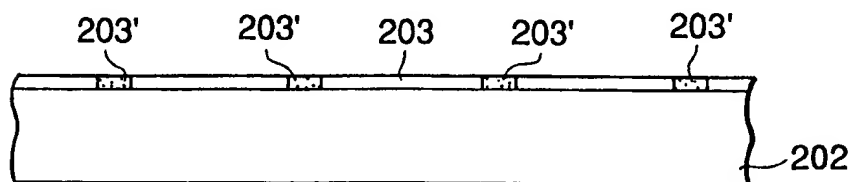


FIG. 17B

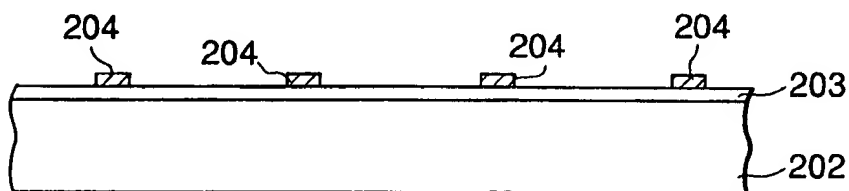


FIG. 17C

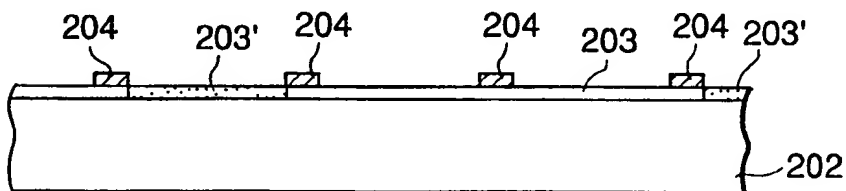


FIG. 17D

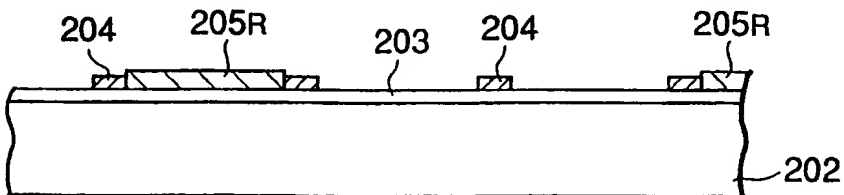


FIG. 17E

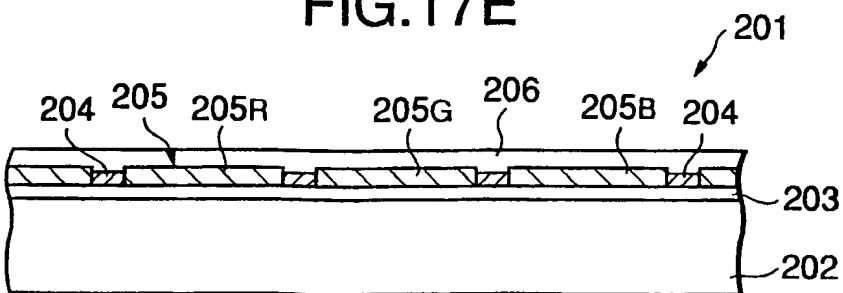


FIG. 17F

14/28

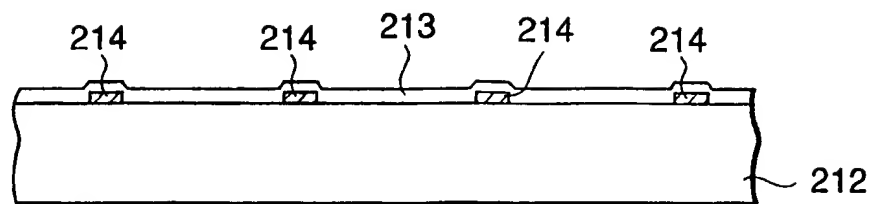


FIG. 18A

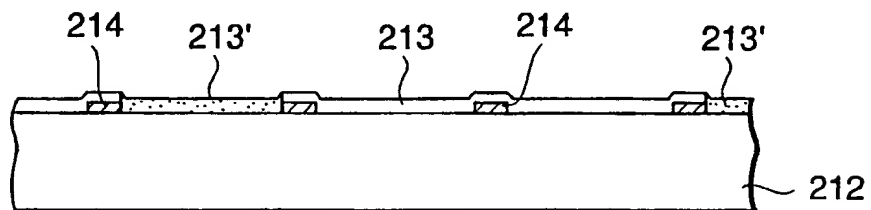


FIG. 18B

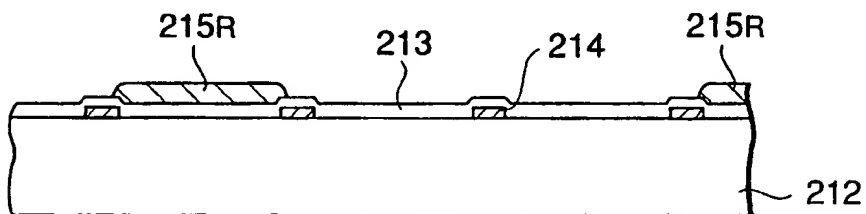


FIG. 18C

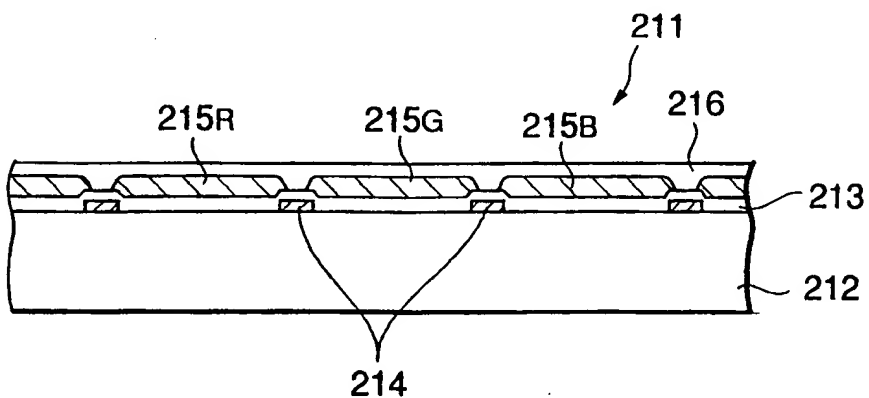


FIG. 18D

15/28

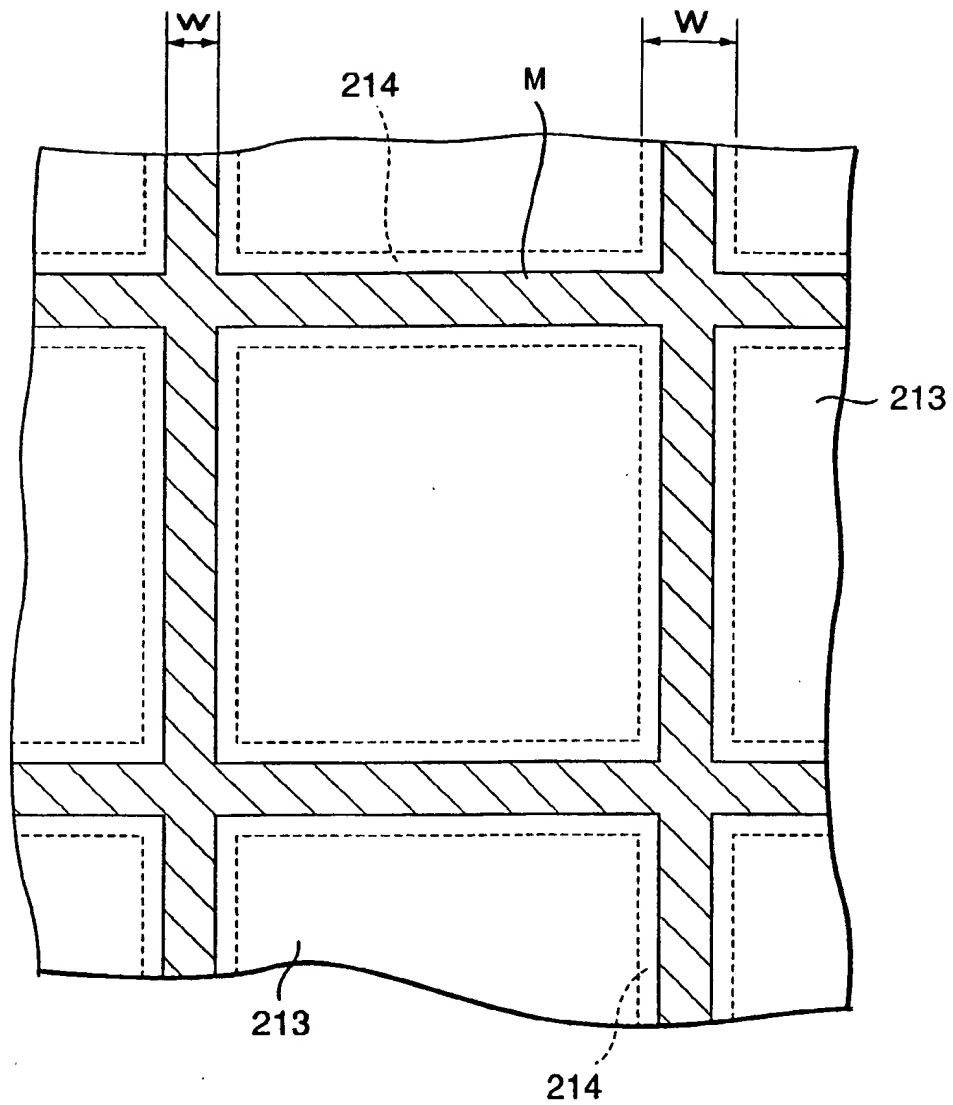


FIG.19

16/28

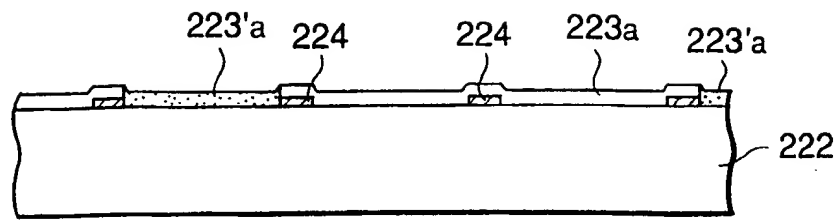


FIG.20A

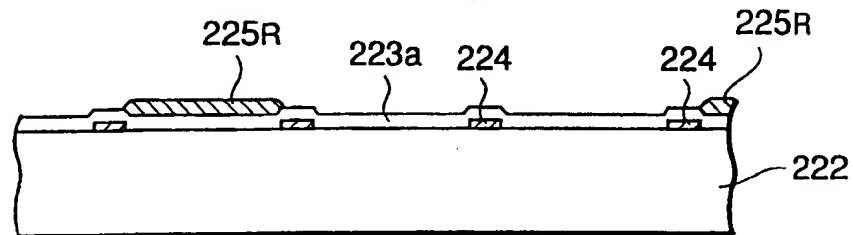


FIG.20B

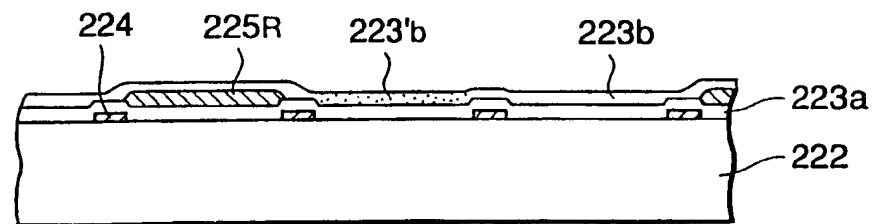


FIG.20C

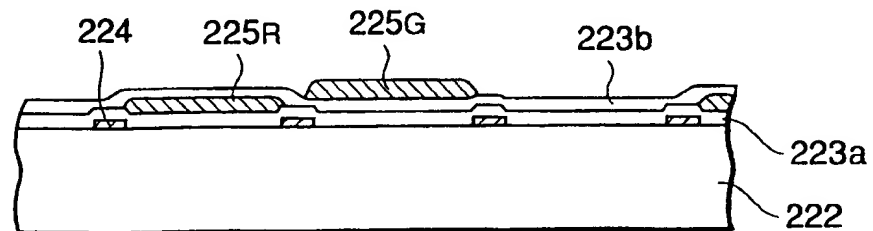


FIG.20D

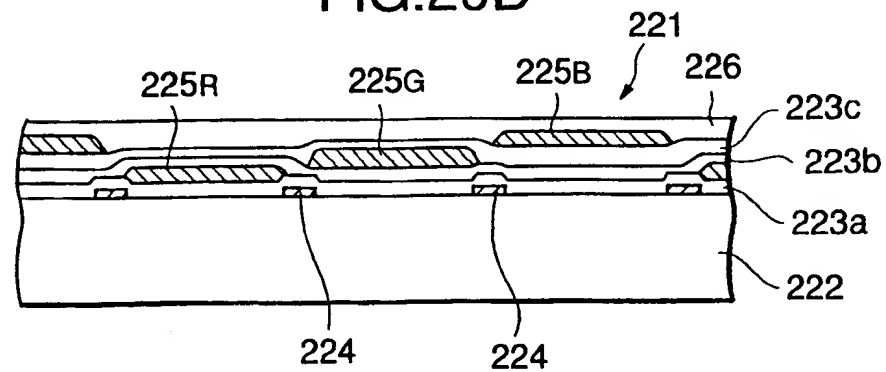


FIG.20E

17/28

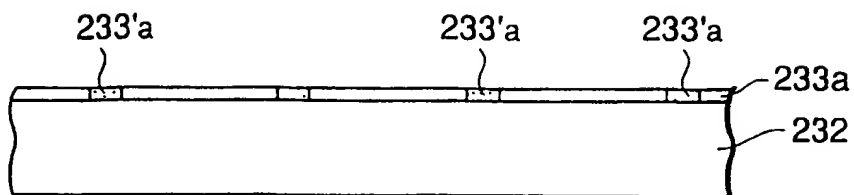


FIG. 21A

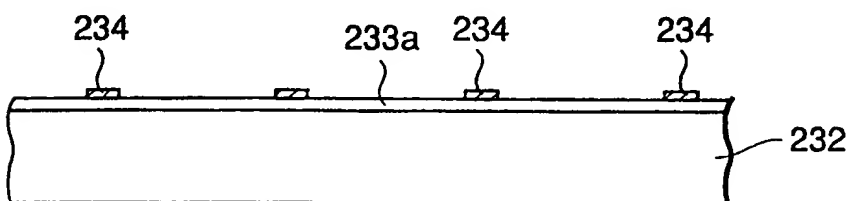


FIG. 21B

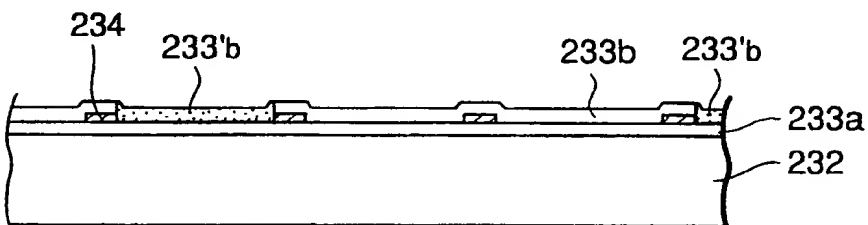


FIG. 21C

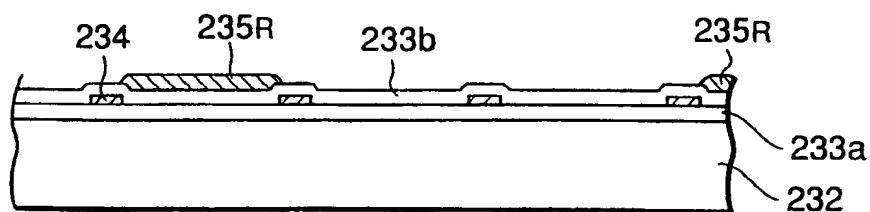


FIG. 21D

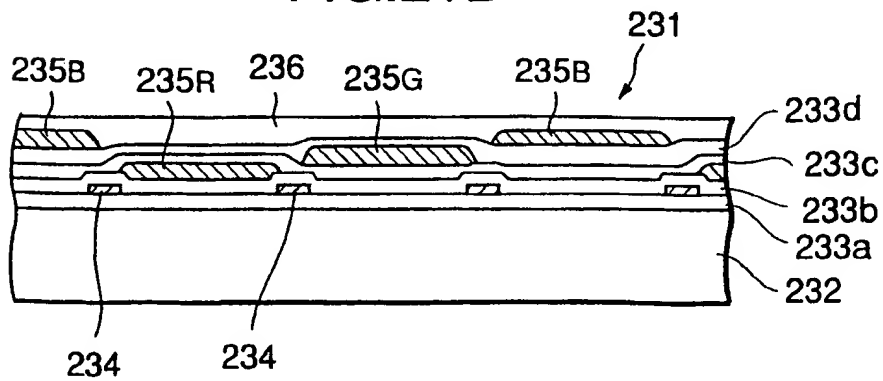


FIG. 21E

18/28

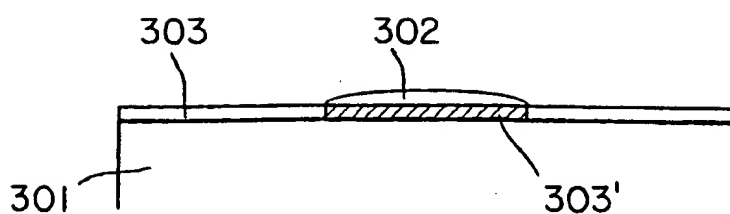


FIG. 22 A

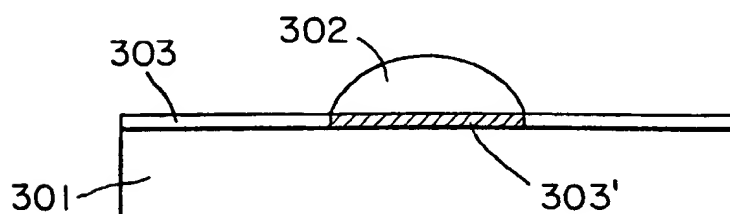


FIG. 22 B

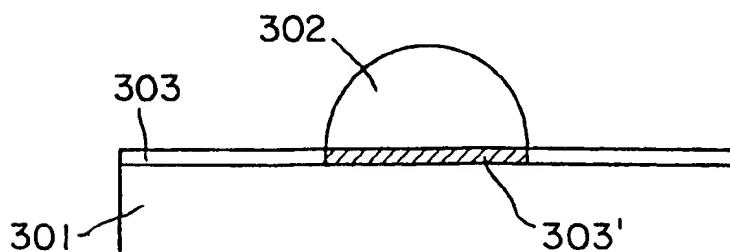


FIG. 22 C

19/28

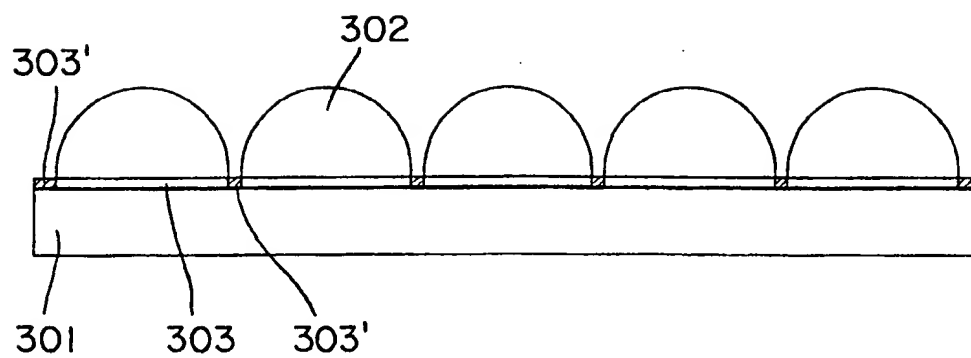


FIG. 23

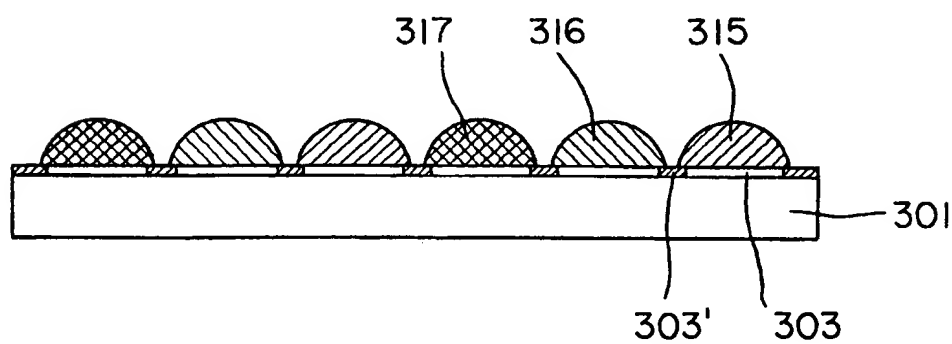


FIG. 24

20/28

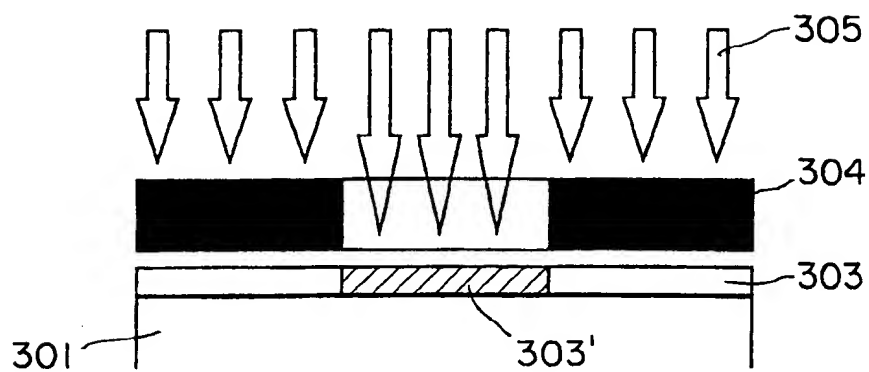


FIG. 25 A

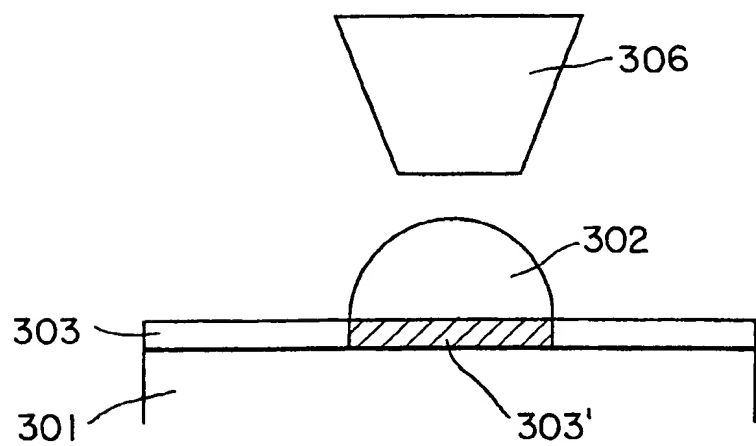


FIG. 25 B

21/28

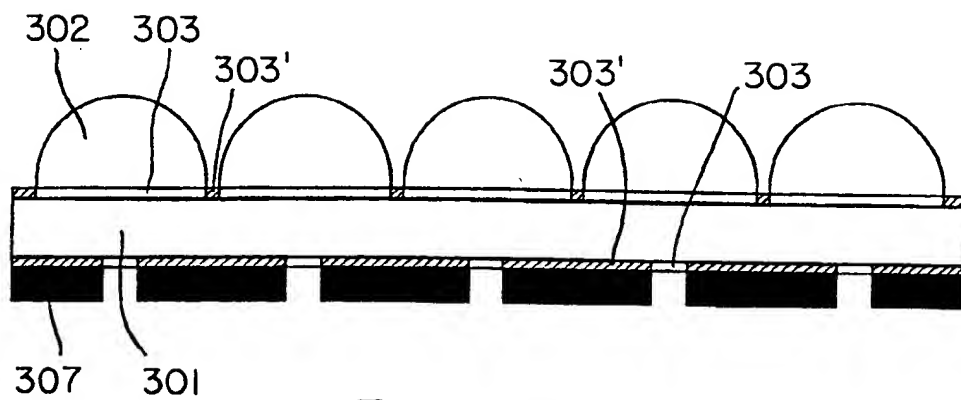


FIG. 26

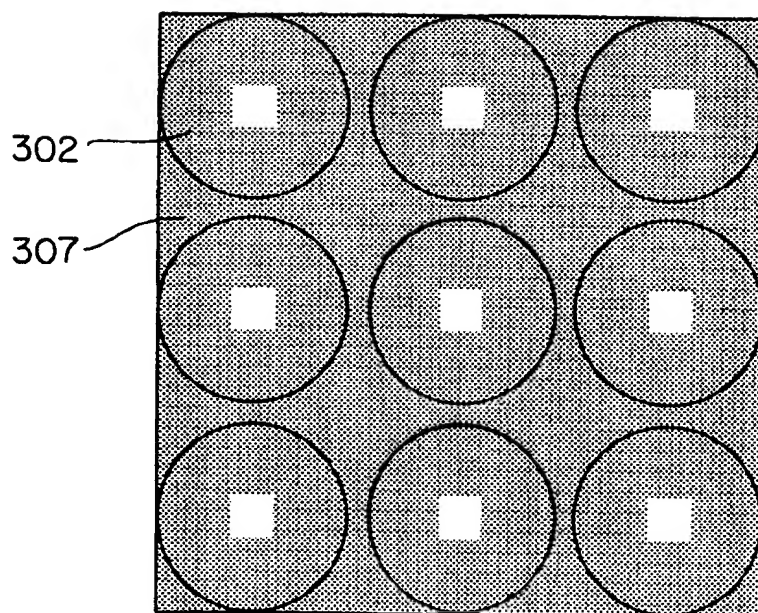


FIG. 27

22/28

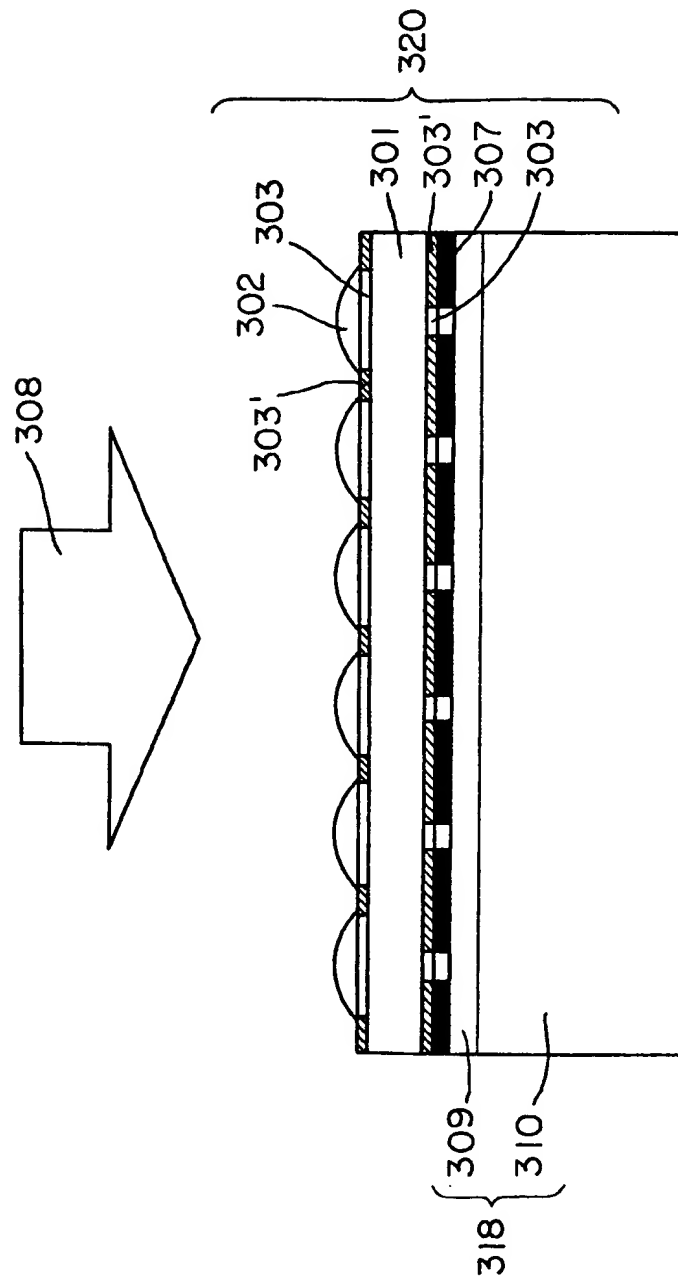


FIG. 28

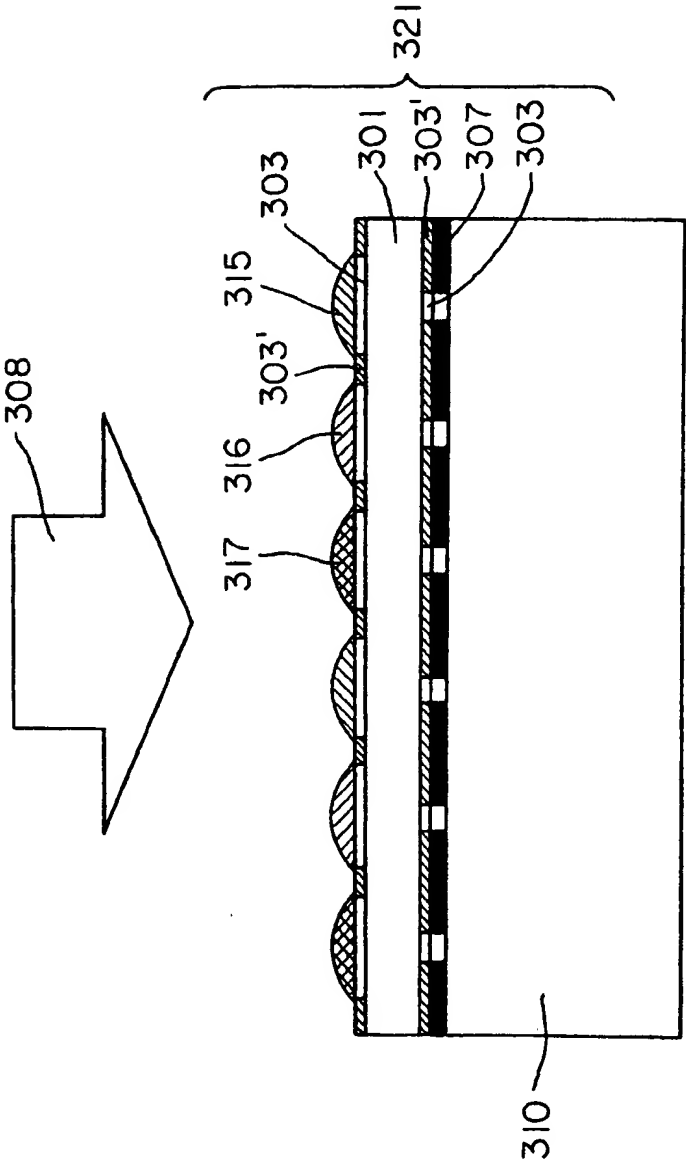


FIG. 29

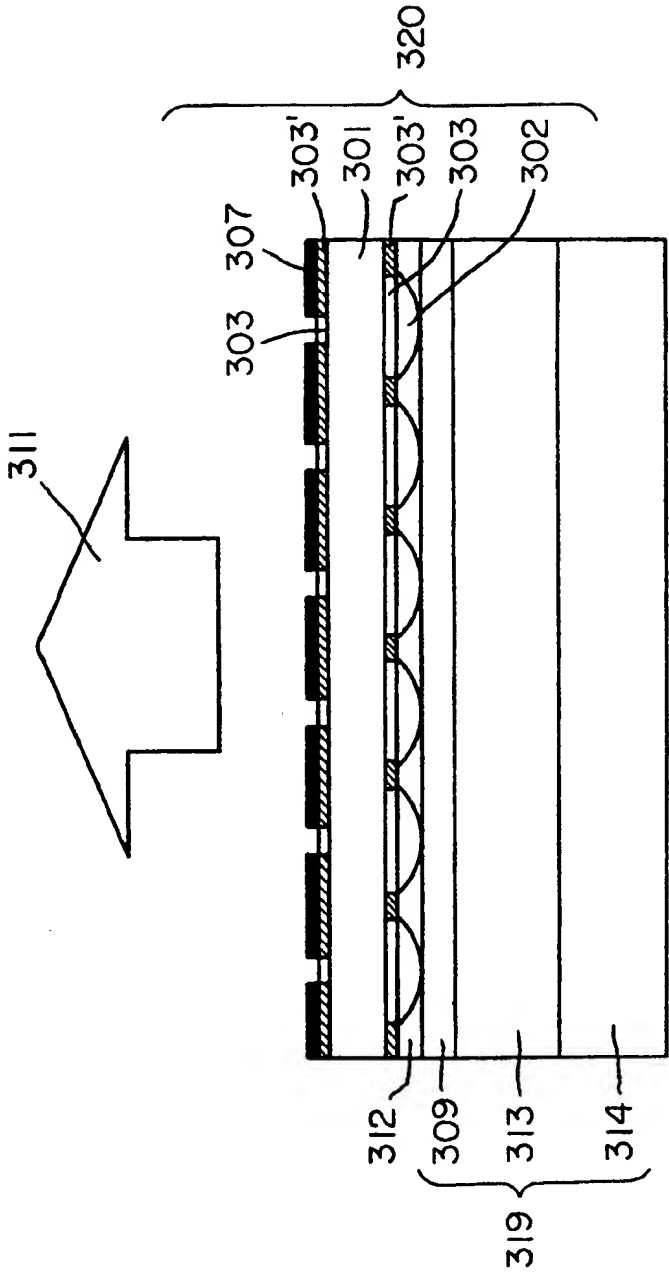


FIG. 30

25/28

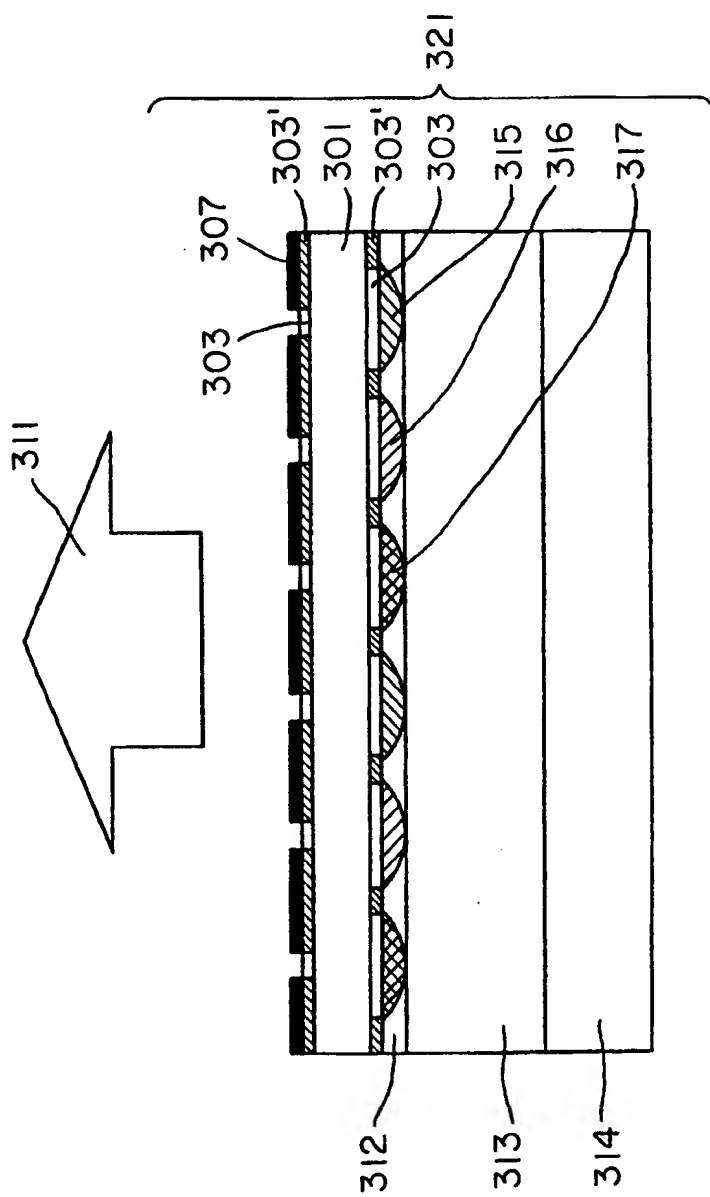


FIG. 31

26 / 28

401

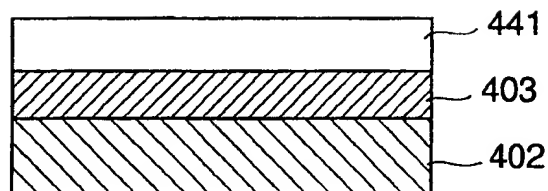


FIG.32A

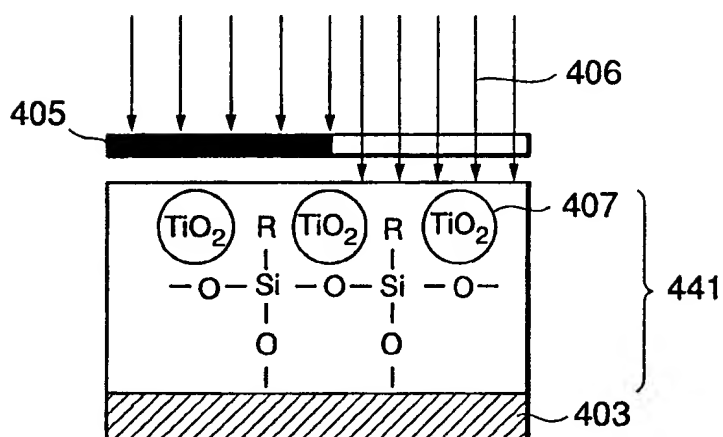


FIG.32B

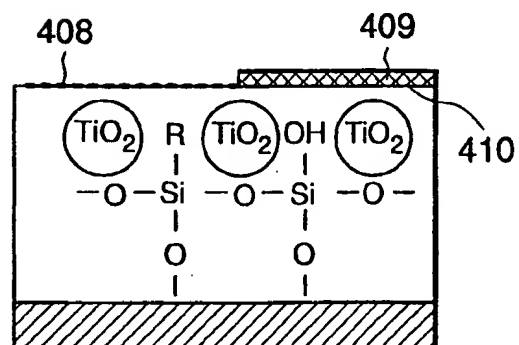


FIG.32C

27/28

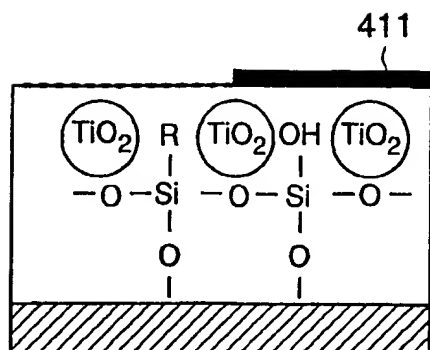


FIG.33A

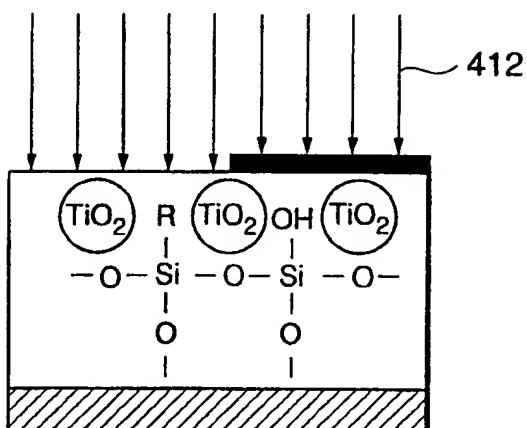


FIG.33B

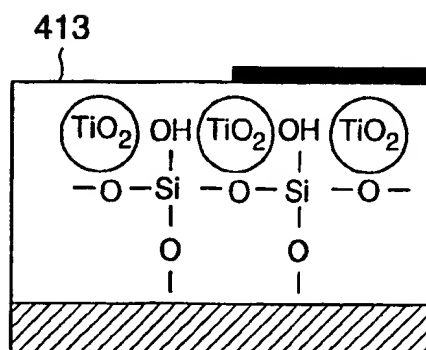


FIG.33C

28/28

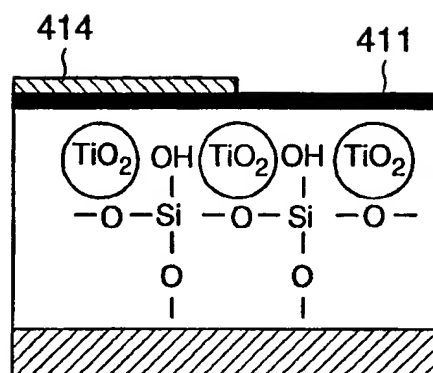


FIG.34A

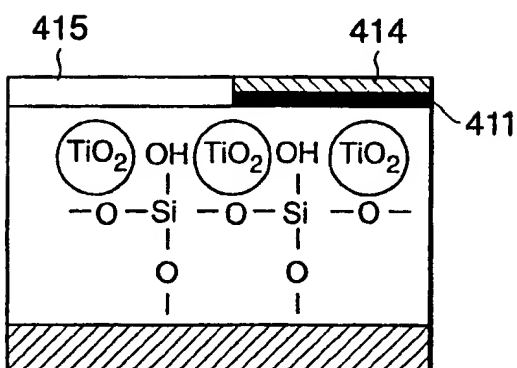


FIG.34B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G03F7/004, G03F7/00, G03F7/075, G02B5/20, G02B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G03F7/00-7/075, G02B5/20, G02B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-131914, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Full text ; Par. No. [0022] (Family: none)	1-4, 10-27 5-9, 28-81
PX	JP, 9-260808, A (Fujitsu Ltd.), 3 October, 1997 (03. 10. 97), Full text ; Par. No. [0009] ; Figs. 2, 3 (Family: none)	1-4, 10-27 5-9, 28-81
PX PY	JP, 9-208704, A (Toshiba Corp.), 12 August, 1997 (12. 08. 97), Full text (Family: none)	28-33, 38 1-9, 11-18, 34-37, 39-48
X Y	JP, 9-49913, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 February, 1997 (18. 02. 97), Full text ; Figs. 1 to 4 (Family: none)	28-33, 35-38, 47-48 1-28, 34, 39-46, 49-54, 59-63, 73, 75-81

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 October, 1998 (22. 10. 98)

Date of mailing of the international search report
10 November, 1998 (10. 11. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-101844, A (Canon Inc.), 6 May, 1988 (06. 05. 88), Full text (Family: none)	1-4
A	JP, 8-262728, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 11 October, 1996 (11. 10. 96), Full text ; Fig. 1 & EP, 725315, A2	28-48
X	JP, 4-181201, A (Ricoh Co., Ltd.), 29 June, 1992 (29. 06. 92),	49-54
Y	Full text ; Figs. 1, 2 (Family: none)	55-81
X	JP, 4-301801, A (Thomson-CSF), 26 October, 1992 (26. 10. 92),	49-54
Y	Full text ; Fig. 5 & EP, 489650, A1 & US, 5235463, A & FR, 2670021, A1	55-81
A	JP, 4-265901, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 September, 1992 (22. 09. 92), Full text ; Figs. 4, 5 (Family: none)	28-48

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03547

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ G03F 7/004, G03F 7/00, G03F 7/075,
G02B 5/20, G02B 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ G03F 7/00-7/075, G02B 5/20, G02B 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-131914, A (富士ゼロックス株式会社), 20. 5月. 1997 (20. 05. 97) 全文, 【0022】 (ファミリーなし)	1-4, 10-27 5-9, 28-81
PX	J P, 9-260808, A (富士通株式会社), 3. 10月. 1997 (03. 10. 97) 全文, 【0009】, 図2, 図3 (ファミリーなし)	1-4, 10-27 5-9, 28-81
PX PY	J P, 9-208704, A (株式会社東芝), 12. 8月. 1997 (12. 08. 97) 全文 (ファミリーなし)	28-33, 38 1-9, 11-18, 34 -37, 39-48

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 98

国際調査報告の発送日

10.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 禎治

電話番号 03-3581-1101 内線 3232

2 H 9515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-49913, A (旭硝子株式会社), 18. 2月. 1997 (18. 02. 97) 全文, 図1-図4 (ファミリーなし)	28-33, 35-38, 47-48 1-28, 34, 39- 46, 49-54, 59- 63, 73, 75-81
A	J P, 63-101844, A (キャノン株式会社), 6. 5月. 1988 (06. 05. 88) 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 8-262728, A (日本ペイント株式会社), 11. 10月. 1996 (11. 10. 96) 全文, 図1 &EP, 725315, A2	28-48
X Y	J P, 4-181201, A (株式会社リコー), 29. 6月. 1992 (29. 06. 92) 全文, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	49-54 55-81
X Y	J P, 4-301801, A (トムソン-シーエスエフ), 26. 10月. 1992 (26. 10. 92) 全文, 図5 &EP, 489650, A1&US, 5235463, A &FR, 2670021, A1	49-54 55-81
A	J P, 4-265901, A (大日本印刷株式会社), 22. 9月. 1992 (22. 09. 92) 全文, 図4, 図5 (ファミリーなし)	28-48